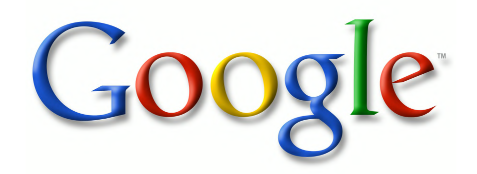
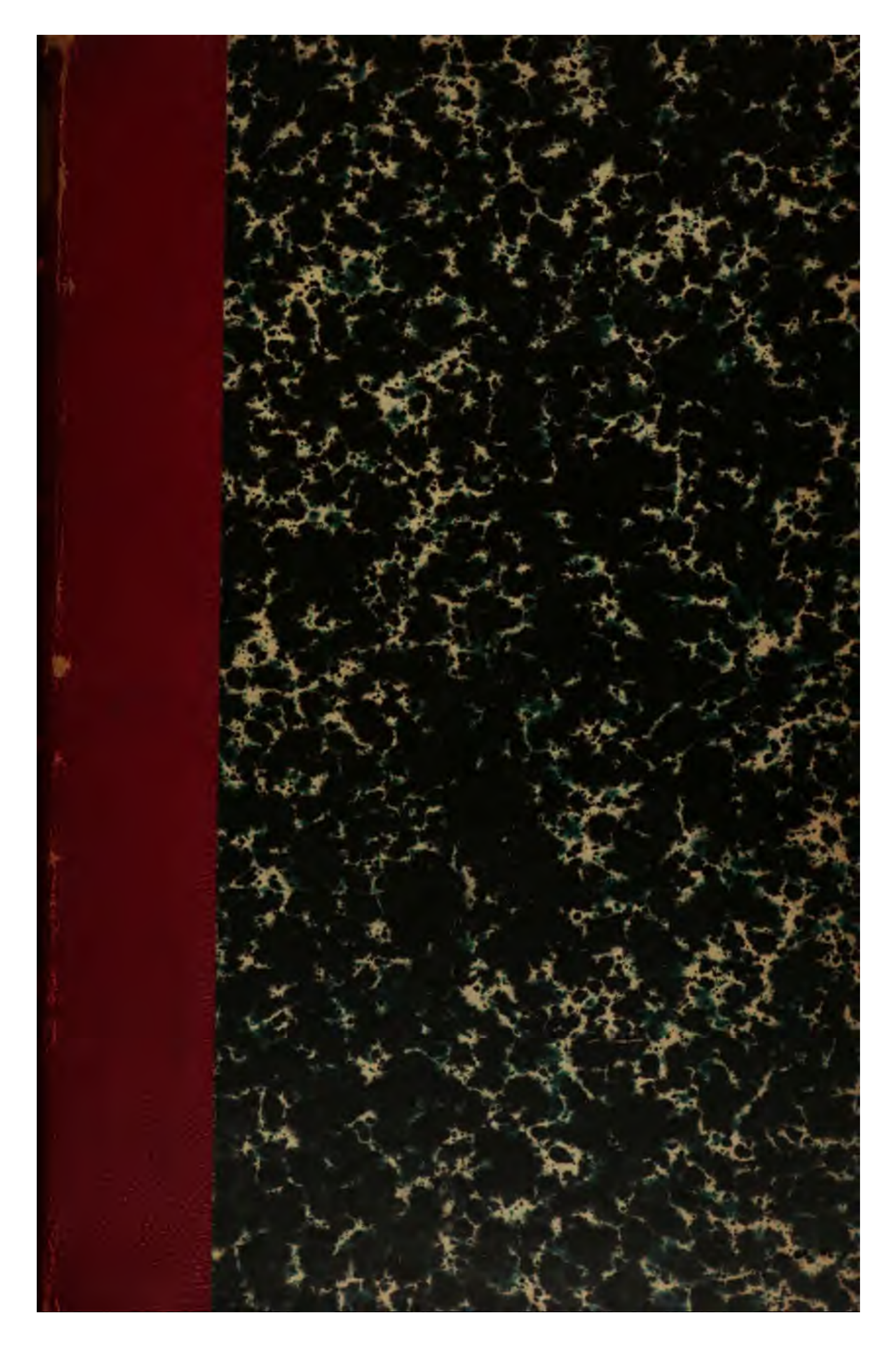
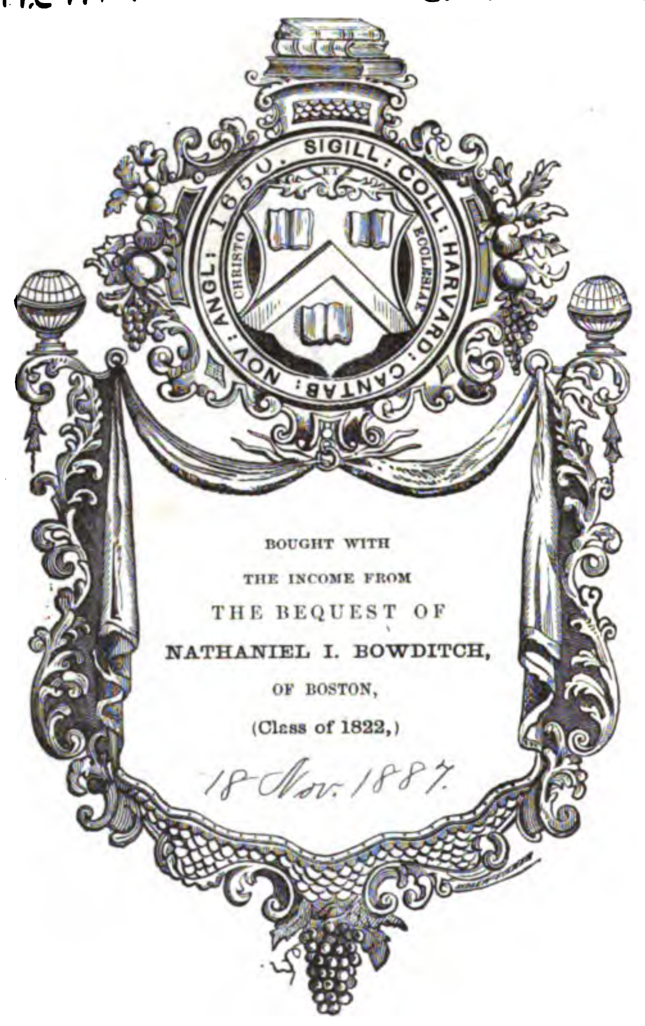
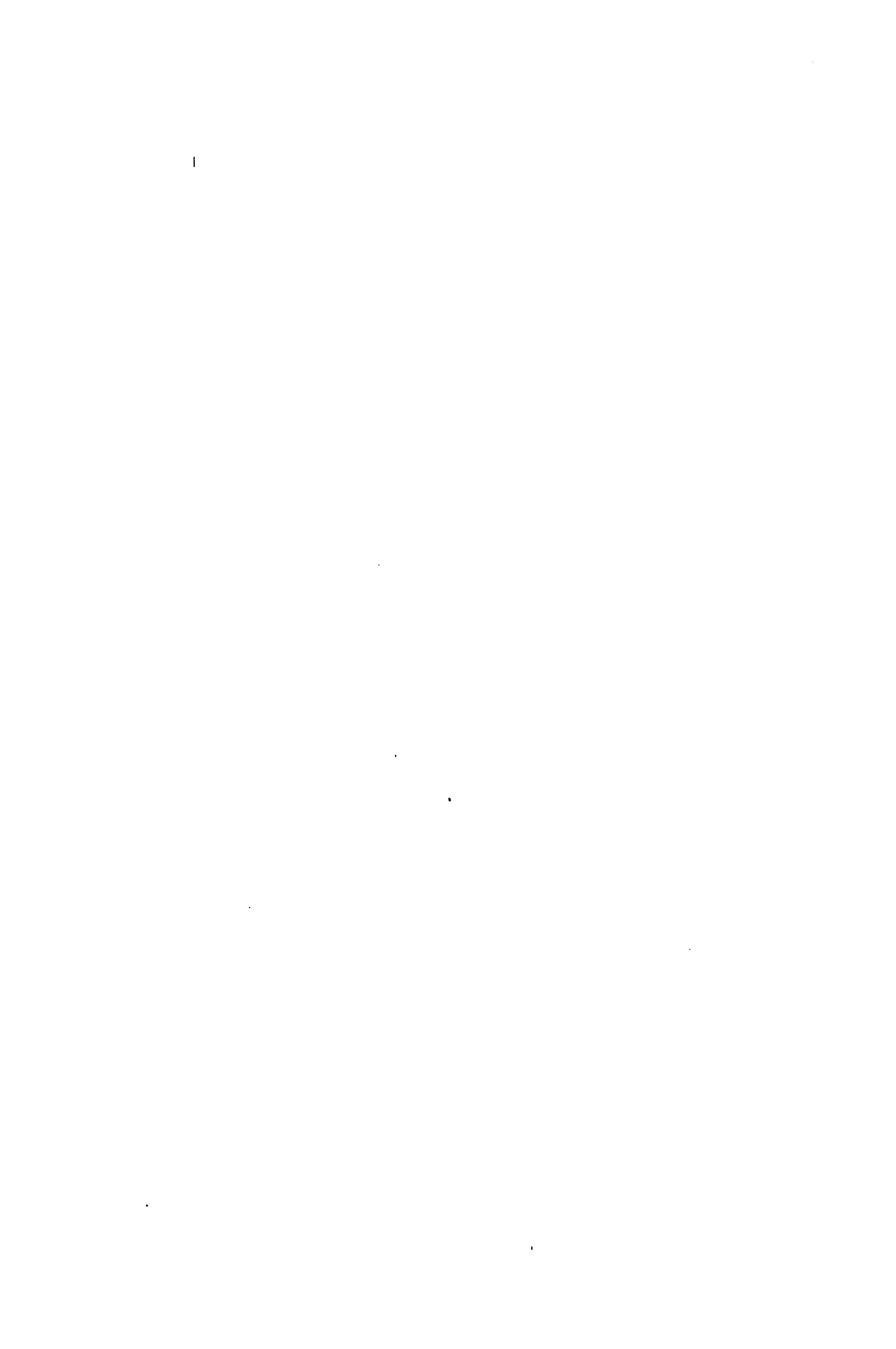
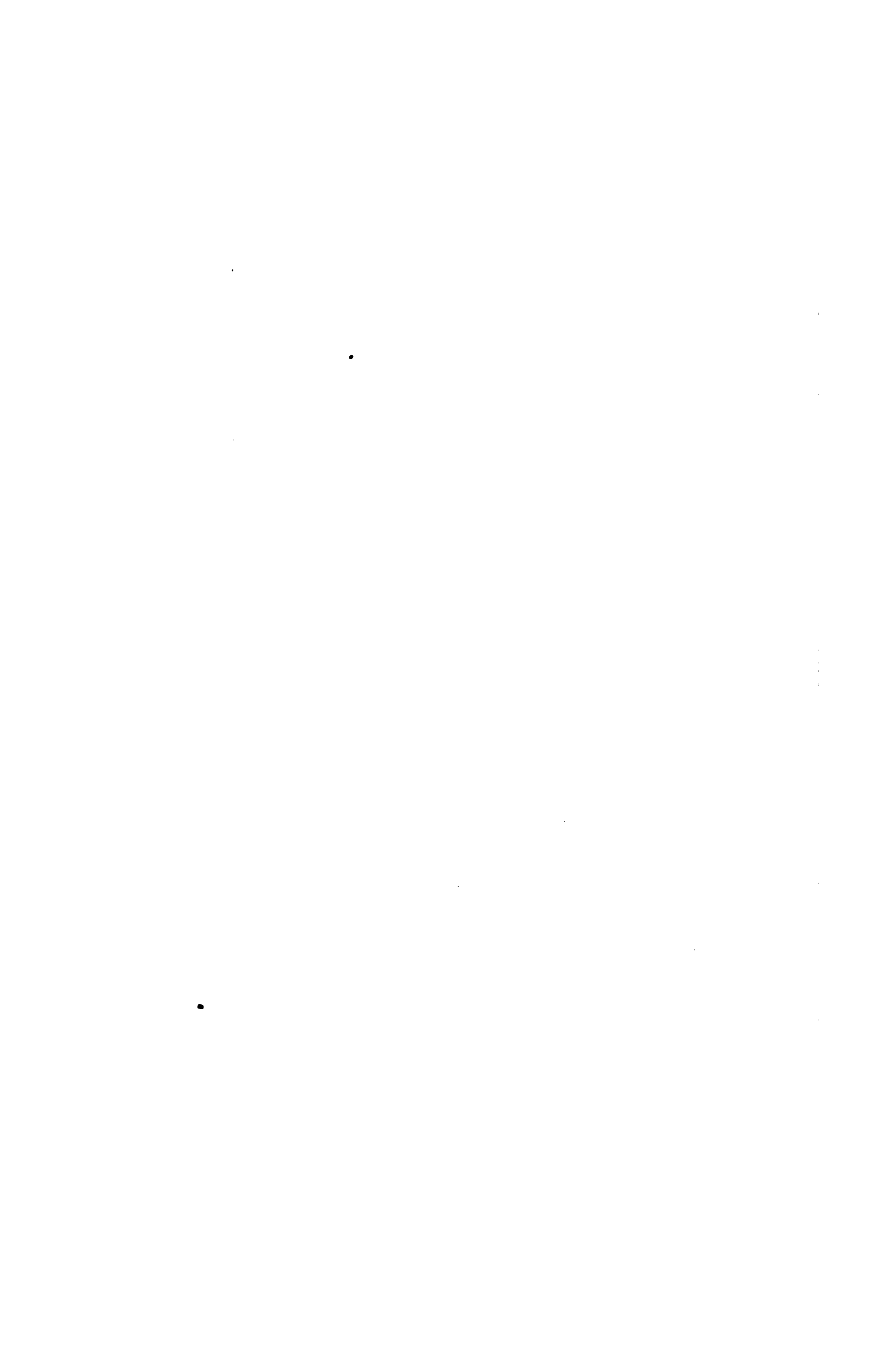





SIGILL: COLL: HARVARD: CANTAB: NOV: ANGL: 1650.
CHRISTO ET ECCLESIAE
BOUGHT WITH
THE INCOME FROM
THE BEQUEST OF
NATHANIEL I. BOWDITCH,
OF BOSTON,
(Class of 1822,)
18 Nov. 1887.





Bolley's Technologie. 46. (Bd. II. 1. 2.)

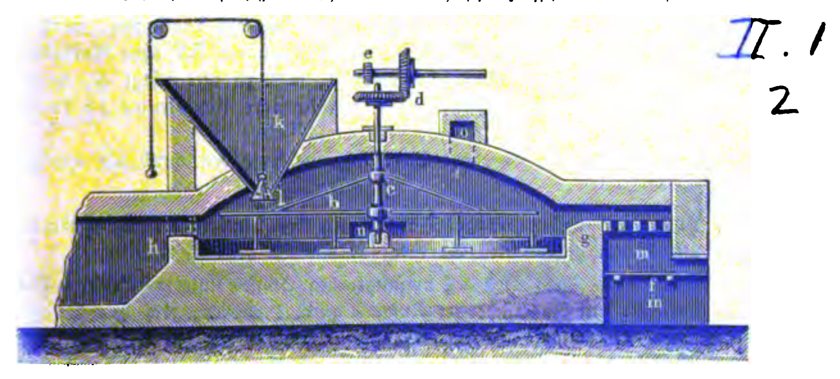
Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet, und herausgegeben von

Dr. P. A. Bolley,
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von

Dr. K. Birnbaum,
weil. Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.



Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Großbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Zweite Abtheilung:

Die Staßfurter Kali-Industrie.

Von Dr. Emil Pfeiffer,
Fabrikdirector a. D. in Jena.

Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1887.

A n k ü n d i g u n g.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und der Verlagshandlung lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniß geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzteren Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, läßt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe;
2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschließen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe;
3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen;
4. Diese Gruppen sollen, mindestens die größeren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden;
5. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichneter Kräfte gesichert.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehreren Gelehrten und Technikern bearbeitet
und herausgegeben
von

Dr. P. A. Bolley,
weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt
von

Dr. K. Birnbaum,
weil. Hofrath und Professor der Chemie an der technischen Hochschule in Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

Zweiten Bandes erste Gruppe:

Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Groß-betrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden.

Zweite Abtheilung:

Die Staßfurter Kali-Industrie.

Von

Dr. Emil Pfeiffer.

Mit zahlreichen eingedruckten Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1887.

Handbuch

der

Kali-Industrie.

Die Bildung der Salzlager von Staßfurt und Umgegend,
sowie von Kalusz
und
Beschreibung dieser Salzlager.

Die technische Gewinnung der Kalisalze aus den natürlich vorkommenden
Salzen mit ihren Nebenzweigen
und
Anwendung der Kalisalze in der Landwirthschaft.

Von

Dr. Emil Pfeiffer,
Fabrikdirector a. D. in Jena.

Mit 1 Karte, 2 lithographirten Tafeln und 127 Holzstichen.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1887.

weiterhin aber auch den Consum aus Holzasche gewonnener Potasche mehr und mehr beschränkte. Die Abfallproducte der Chlorkaliumfabrikation verdrängten ihrerseits die bis dahin in Gebrauch gewesenen Darstellungsweisen für Bittersalz, Chlormagnesium und Brom. Auch ein neues Rohmaterial für Borsäure fand sich hierbei und die letztzeitige Vervollkommnung in der Erzeugung künstlicher Kälte läßt vermuthen, daß die Gewinnung des Glaubersalzes als Nebenzweig der Chlorkaliumindustrie in noch höherem Grade als bisher den Sulfat- und Sodafabriken Concurrenz machen wird, welch' letztere ja bereits durch das Aufkommen der unter Vermittelung des Ammoniaks und der Kohlensäure direct aus dem Kochsalz bereiteten, sogenannten Ammoniaksoda in ihrer Ausdehnung beeinträchtigt worden sind. Als ferneres bisher noch nicht genügend gelöstes Problem bleibt der Zukunft die Gewinnung der Salzsäure, sei es aus Chlormagnesium unter Bereitung von Magnesia, sei es durch gegenseitige Zersetzung von Bittersalz und Chlorkalium unter Darstellung von Kaliumsulfat, noch vorbehalten.

Das nächst dem Carnallit wichtigste Mineral, der Kainit, dient sowohl in rohem Zustande, wie auch nach seiner Verarbeitung auf schwefelsaure Kalimagnesia und Kaliumsulfat, fast ausschließlich für Zwecke der Landwirthschaft. Welche Wichtigkeit der landwirthschaftliche Consum im Absatz der Kalisalze einnimmt und in wie hohem Grade derselbe noch der Steigerung fähig ist, dies mögen nachfolgende Zahlen andeuten, von denen die auf Nordamerika bezüglichen durch Director Mook, Westeregeln, im Lande selbst geholt wurden. Nach den statistischen Angaben des Syndicats der Chlorkaliumfabriken dienten von dem 1885 an das Inland und Ausland abgesetzten Chlorkalium etwa 41,2 Proc. der Bereitung des Salpeters, 24,2 Proc. zur Gewinnung der Potasche, 20,4 Proc. für die Landwirthschaft und je 7,1 Proc. für die Fabrikation des chromsauren Kalis und sonstiger Kali enthaltender Salze, wie des Alauns, chlorsauren Kalis u. s. w.

Unter Hinzurechnung des Kainits, dessen Kaligehalt sich zu dem des Carnallits wie 20 zu 16 verhält, entfallen dagegen auf die Landwirthschaft 45 Proc., auf den Salpeter 28 Proc., auf die Potasche 17 Proc., auf chromsaures Kali 5 Proc. und die restirenden 5 Proc. auf Alaun nebst sonstigen Kaliumsalzen.

Zu einem Hauptabnehmer der Kalisalze für landwirthschaftliche Zwecke sind die Vereinigten Staaten von Nordamerika geworden und doch waren von 72 Millionen Hectar Landes, welche sich 1882 dort in Cultur befanden, nur etwa 16 Millionen Hectar, also 22,2 Proc. der Fläche, künstlich gedüngt. Von jener Gesammtfläche waren bestellt mit Mais 37 Proc., mit Weizen

21 Proc., mit Hafer 10 Proc., mit sonstigen Körnerfrüchten 3 Proc., mit Kartoffeln 1,2 Proc., mit Tabak 0,4 Proc., mit Baumwolle 9,3 Proc., mit Heu und anderen Futterkräutern 18,1 Proc.

Für die 25,7 Millionen Hectar, welche Deutschland damals (ohne Gärten und Weinland) in Cultur hatte, dürfte dies Verhältniß eher noch geringer sein, weil hier die Landwirthschaft in Verbindung mit Viehhaltung und für den eigenen Consum arbeitend noch die Regel bildet, während Nordamerika 77 Proc. seiner landwirthschaftlichen Producte nach Art einer Industrie für den Export gewinnt. Bei dieser Art des Raubbaues war es der schreckhafte Rückgang der Erträge und der Rentabilität des Bodens, welcher Nordamerika zwang, seine Zuflucht zur künstlichen Düngung zu nehmen, und für Deutschland, dessen Culturboden nicht mehr einer der Zunahme seiner Bevölkerung entsprechenden Vermehrung fähig ist, liegt gleichfalls das Heil nur in der rationellen aber intensiven Bewirthschaftung des Bodens unter Zuhülfenahme künstlicher Düngung, wobei immer noch rentabele Erträge gewonnen werden können. Es würde sehr falsch sein, wenn Deutschland seinen Anbau von Hackfrüchten und Futterkräutern zu Gunsten des extensiven Baues von Körnerfrüchten beschränken wollte, vielmehr ist ein den Vortheilen, welche die Natur oder besondere Verhältnisse den verschiedenen Ländern bieten, angepaßter Austausch der Producte der Landwirthschaft wie der Industrie das einzig Richtige. Deutschland zahlt für Stickstoffdünger und Phosphate weit höhere Beiträge an das Ausland, als es für seine Kalisalze empfängt, auch führt es noch chromsaures Kali und einzelne andere Chemikalien ein, dagegen exportirt es Salpeter und Potasche, die es früher vom Auslande erhielt. Nordamerika, dessen Industrie durch hohe Löhne, Kohlen u. s. w. noch vielfach mit Schwierigkeiten zu kämpfen hat, bezog 1884 noch fast gleich viel Salpeter aus Indien (4000 Tons) als es selbst darstellte, obschon auf ersterem ein Einfuhrzoll liegt, während Chlorkalium und Chilisalpeter frei eingehen. Bei noch höherem Einfuhrzoll entnahm es im gleichen Jahre von England 530 576 Kilogramm chlorsaures Kali, von Frankreich 784 384 Kilogramm Potasche, aus Wollschweiß und wohl auch aus Rübenasche gewonnen, während es früher selbst Europa mit Potasche versah. Das für ersteres nöthige Chlorkalium erhielt England von Staßfurt, und Frankreich führte seiner Landwirthschaft als Ersatz billige deutsche Kalisalze zu.

In manchen der oben für die Kaliindustrie als wichtig angeführten Salze spielt das Kali eine mehr nebensächliche Rolle. So pflegt man namentlich in Frankreich den Alaun mit schwefelsaurem Ammoniak an Stelle des

schwefelsauren Kalis zu bereiten, und dem chromsauren Kali sowie dem Ferrocyankalium wird zur Zeit durch die entsprechenden Natriumsalze heftige Concurrenz gemacht.

Für das chlorsaure Kali bildet die Bereitung des Chlors die schwierigere Aufgabe; so wurde es besser bei diesem und der Salpeter in Verein mit der Gewinnung des Chilisalpeters in dem Werke von Lunge besprochen.

Hieraus ergab sich also von selbst eine Abgrenzung für die enger an das Kalivorkommen von Staßfurt und Umgegend sich anschließenden Industriezweige, von denen namentlich das Kaliumsulfat und die Potasche bislang einer eingehenderen Darstellung noch ermangelten, obschon die große Zahl auf beide bezüglicher Patente, die übersichtlich zusammengestellt wurden, die Würdigung des Gegenstandes bekunden.

Bei dem die Grundlage bildenden Chlorkalium wurden auch die Heizvorrichtungen für Braunkohlen einer ausführlicheren Betrachtung unterzogen, da letztere in Staßfurt fast ausschließlich als Brennmaterial dienen, aber auch noch in vielen anderen Gegenden vorkommen, ohne immer genügend beachtet zu sein. Hier wurde ebenfalls ein Bild der für jede Industrie so wichtigen Erforschung der Verlustquellen und des Selbstkostenpreises durch monatliche und halbjährliche Aufnahmen der Bestände gegeben. Für sämmtliche Artikel berücksichtigte man auch die Handelsverhältnisse und Verbrauchszweige und führte mit Sorgfalt bis auf die jüngste Zeit Alles an, was für den Gegenstand von praktischem oder wissenschaftlichem Interesse erschien. Die Gewinnungsweisen der einzelnen Producte wurden möglichst aus ihren Anfängen heraus verfolgt und auch anderwärts gebräuchliche Methoden erwähnt, die ich oft persönlich dort kennen gelernt hatte. Die gedrängte Betrachtung über die Ernährung der Pflanzen und die Verdauungsvorgänge im Boden, welche der Abtheilung über Kalidüngesalze eingefügt wurde und zur Beschreibung der Industrie streng genommen nicht gehört, möge man der innigen Ueberzeugung von der hohen Wichtigkeit der künstlichen Düngung und dem Wunsche, auch meinerseits ein Körnchen zum leichteren Verständniß und zur besseren Würdigung dieser Punkte beizutragen, zu gute halten. Ungenügende Klarheit hierüber, die man häufig genug bei den nicht speciell diesem Zweige zugewandten Chemikern antrifft, giebt ja beim Landwirthe das gewöhnlichste Hinderniß für die richtige und ersprießliche Anwendung der chemischen Düngung ab.

Wenn durch die vorerwähnten Erweiterungen die Zeit der Ausführung und der Umfang des Bandes die ursprünglich gesetzten Grenzen weit überschritten hat, so sei an dieser Stelle zunächst dem mich ehrenden Vertrauen

und der Geduld des Herausgebers und Verlegers mein Dank gezollt; in gleicher Weise schulde ich denselben aber auch den älteren und jüngeren Fachgenossen, die, nachdem ich die eigene praktische Thätigkeit in diesem Zweige aufgegeben, mit so viel Liebenswürdigkeit mir ihre Thore öffneten und mich mit werthvollen Beiträgen unterstützten. Je öfter ihre Namen im Verlaufe des Werkes wiederkehren, um so mehr bin ich denselben zu Danke verpflichtet.

Nur da, wo ich wußte oder vermuthete, daß die Anführung des Namens nicht erwünscht sei, unterblieb dieselbe; jenen Herren sei also noch besonders gedankt.

An dieser Stelle möchte ich auch um Entschuldigung bitten, daß ich so oft das eigene Ich habe sprechen lassen, aber rückhaltsloses Darbieten alles dessen, womit eigener Fleiß und Nachdenken, angeregt durch ausgezeichnete Lehrer, sowie eine mehrjährige Praxis im Auslande und Inlande auf dem Gebiete der Technik der Alkalien mich bereichert, war es in erster Linie, was mich ermuthigte, die etwas leichthin übernommene Aufgabe zu Ende zu führen; so möge denn die gute Absicht für mich in die Wagschale fallen, wo etwa noch Mängel in der Ausführung gefunden werden.

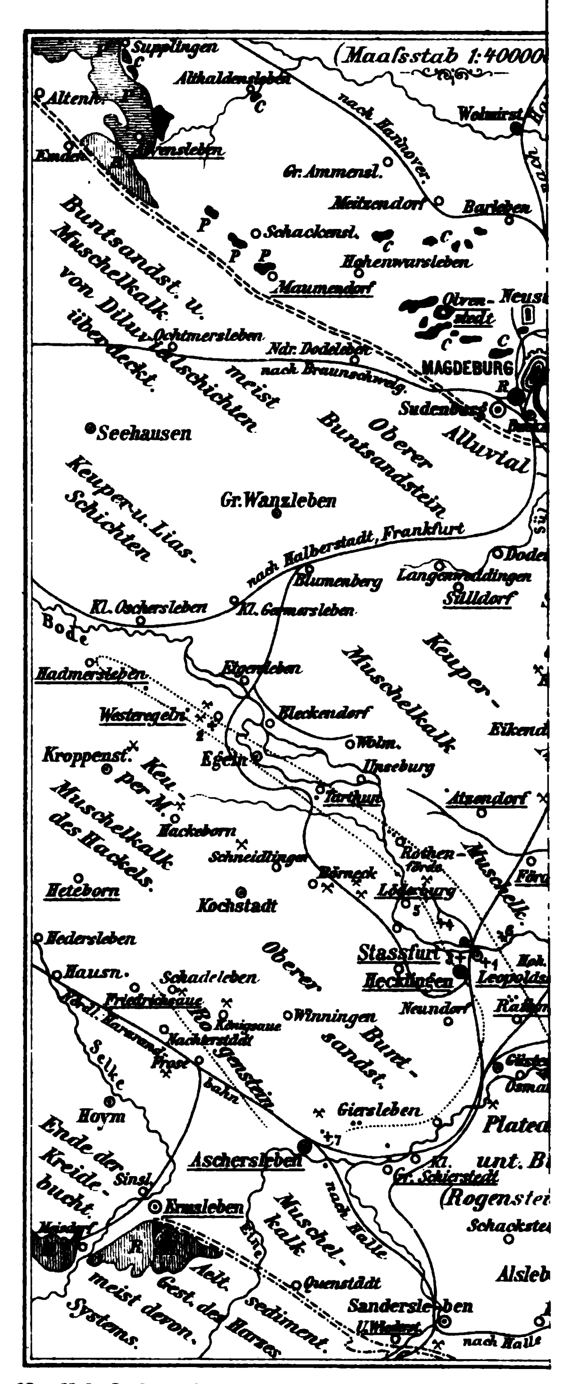
Der Verfasser.

Inhaltsverzeichniß.



Taf. I.

Fig. 1 (zu S. 7.)



Pfeiffer, Kali-Industrie.

Verlag v. Friedrich Vieweg & Sohn in B







Taf. III.

Fig. 7 (zu S. 13.)

Durchteufte Schichtenfolge de

Meter: 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400

1. Leopoldshall Förderschacht
- Diluvium.
- Anhydrit.
- Salzthon (dunkelgrau)
- Kalisalz nicht bauwürdig.
- Herabreichen des Kainites.
- Steinsalz (Unteres Flöz spätig.)
- VI. Abbausohle.
- XII. Abbausohle 398 m.

2. Douglashall (Mittel.)
- Dam. & Dilur.
- Gyps.
- Anhydrit.
- Salzthon. mit Anhydrit.
- Glauberit. Salzthon mit Salzen.
- Steinsalz.
- Kalisalze.
- Unreine Salze.
- Kalisalze
- VI. Abbausohle
- IX. Abbaus.
- Einschiefsen der Kieserit-Region
- XI. Abbaus.
- XII. Abbaus.

3. Stassfurt v. d. Heydtsch.
- Diluvium.
- Rothe Schieferletten.
- Rothe u. blaue Schieferletten.
- Gyps.
- Rother Thon.
- Anhydrit
- Salzthon.
- Kalisalze.
- Steinsalze (spätig.)
- I. Abbausohle.
- Bisherige tiefste Abbaus. 384,5 m.

4. Stassfurt Achenbachsch.
- Dammerde.
- Rothe Schieferletten.
- Rothe u. blaue Schieferletten.
- Gyps.
- Rother Thon.
- Steinsalz (Oberes Flöz körnig.)
- Bisherige tiefste Abbaus.
- Vermutlich Beginn des Anhydrits.
- Vermuthl. Beginn des Salzthones.
- Verm. Beginn des Kalisalzes.

Neus
- Dam
- R Sch le
- Rot blau ferl
- G
- Roth
- Anh
- Stei (Ol kör
- Abb
- Tief i. nea
- Verm des A

Pfeiffer, Kali-Jndustrie.

Verlag v. Friedrich Vieweg & Sohn in B

Aus Staßfurts Vorgeschichte bis zum Aufschluß des Salzlagers.

Staßfurt, zum Regierungsbezirk Magdeburg (Kreis Calbe) gehörig, liegt an der Zweigbahn Schönebeck-Güsten, welche eine Querverbindung zwischen den Linien Magdeburg-Halle-Leipzig und Halberstadt-Aschersleben-Cöthen herstellt. Noch 1850 hatte Staßfurt nur 2000 Einwohner und das seit 1872 mit ihm zu einer Gemeinde vereinigte, jenseits der Bode liegende Dorf Alt-Staßfurt 1000 Einwohner. Nach der letzten Volkszählung hat Staßfurt aber 16 000, dazu das dicht angrenzende Leopoldshall 4000 Einwohner. Letzteres ist überhaupt erst seit 1860 aus einer Colonie des anhaltischen Dorfes Neundorf entstanden.

Der vorwiegend flache Charakter der dortigen Gegend, deren fruchtbarer, durch Humusgehalt oft intensiv schwarz gefärbter Boden für die Cultur von Zuckerrüben und Hackefrüchten besonders geeignet ist, läßt hier und da zerstreut hohe Schornsteine erblicken, die großentheils Zuckerfabriken, Cichoriendarren, Brennereien oder Braunkohlengruben angehören.

Bei der Annäherung an Staßfurt-Leopoldshall tritt plötzlich eine so große Anzahl hoher Fabrikschornsteine hervor, daß man hieraus sofort den Sitz einer besonderen, auf ein Naturvorkommen gegründeten Industrie erkennt.

Daß diese auf das dortige Salzvorkommen sich basirt, das deuten die hohen Salzrückstandsberge zu Seiten der einfach gebauten Fabriken an, ebenso auch weiß bereifte Stellen, die sich oft dicht neben fruchtbaren Feldern finden und entweder allen Pflanzenwuchses bar sind, oder fast ausschließlich mit den röth angehauchten, scheinbar blätter- und blüthenlosen, dickwulstigen, gegliederten Stengeln des Glasschmalz (Salicornia herbacea L.) bestanden sind.

Derartige Salzwiesen finden sich namentlich da, wo alte Soolquellen noch den Boden durchdringen, wie hinter Leopoldshall[1]) oder bei Staßfurt in der Sülze.

[1]) Von anderen Salzpflanzen fand ich dort: Chenopodina maritima Moq., Tand., Triglochin maritimum L., Plantago maritima L., Glaux maritima L., Aster Tripolium L., Spergularia salina Presl., Sperg. media Gke., Atriplex roseum L., Atripl. Sackii Rostk. und Obione pedunculata Moq. Tand.; Salsola Kali L. scheint nur bei Schönebeck vorzukommen.

Die ältere wie die neuere Geschichte und der Ruf Staßfurts sind auf das Engste mit dem dortigen Salzvorkommen verknüpft.

Bei der wichtigen Rolle, welche das Kochsalz in der Oekonomie des menschlichen Organismus spielt[1]), ist es erklärlich, daß es von jeher ein gesuchtes Bedürfniß abgab, dessen Dringlichkeit mit dem numerischen Anwachsen der Bevölkerung, ebenso wie mit der Verfeinerung der Lebensweise in steigendem Verhältniß sich geltend machen mußte.

Namentlich der Uebergang vom Jäger- zum Hirtenleben und Ackerbau mußte einen wesentlichen Mehrbedarf an Salz herbeigeführt haben.

In wärmeren und regenärmeren Zonen hatte die Natur durch Zutagetreten einzelner, älterer Steinsalzablagerungen vorgesorgt; außerdem gab sie aber auch Anleitung, aus Salzlösungen Kochsalz zu gewinnen, denn an geeigneten Stellen des Meeresufers, sowie in Binnenseen mit salzigen Zuflüssen, schieden sich durch freiwillige Verdunstung während des Sommers alljährlich beträchtliche Mengen desselben ab.

Derart gewonnenes Salz diente als erstes Tauschobject und durch Begünstigung des Handels als ein mächtiger Hebel zur Verbreitung der Cultur.

So existirten mehrere Jahrhunderte v. Chr. Geb. bereits vom Schwarzen und Adriatischen Meere her nach Norden förmliche Salzstraßen; namentlich war es die Milesische Colonie Olbia (nahe dem jetzigen Odessa), welche dem Norden bis zu den Ufern der Ostsee hin das Salz zuführte und vornehmlich Bernstein dagegen eintauschte.

Wo die nordischen Gegenden aber salzhaltige Quellen besaßen, wurden letztere zum Gegenstand häufiger Kämpfe zwischen den anliegenden Völkerstämmen.

Von den Thüringen bewohnenden Hermunduren ist uns überliefert, daß sie im ersten Jahrhundert n. Chr. mit den Katten hartnäckige Kämpfe um heilige Salzquellen (wohl Salzungen) geführt haben.

Frühe schon siedelten an derartigen Soolquellen der Salzgewinnung erfahrene Einwanderer sich an, die zumeist wohl keltischen Ursprungs gewesen sein dürften.

Der keltischen Sprache entstammen daher zahlreiche in der Salztechnik gebräuchliche Ausdrücke, so die Worte **Pfanne**, **Pfänner**, sowie **Kote**, das Local, in welchem die Pfanne aufgestellt war, während das Wort **Salz** älteren Ursprungs ist, da es sich in fast sämmtlichen Tochtersprachen der indogermanischen Völkerfamilie in ähnlicher Weise wiederfindet.

Der keltische Ausdruck für Salz ist **haloin**, **halein**. Ihm entstammen die zahlreichen auf hall endigenden Ortsnamen; **halla** bezeichnete einen Ort, wo Salz gesotten wird.

Für **Halle a. d. Saale** will **Keferstein**[2]) aus der Dicke der unter das

---

[1]) Arch. d. Pharm. 12. Bd., 5. Heft, 1879. **E. Pfeiffer**, Rolle der Mineralbestandtheile, namentlich der Alkalisalze im menschlichen Organismus; siehe auch: **Victor Hehn**, Das Salz, eine culturhistorische Studie. Berlin 1873.

[2]) Dr. **Chr. Keferstein**, Die Halloren als eine wahrscheinlich keltische Colonie. Halle 1843.

gegenwärtige Niveau der Saale herabreichenden Aschenschicht schließen, daß dort seit mindestens 2000 Jahren Salzbetrieb im Gange gewesen sein müsse und zwar in früherer Zeit mittelst Strohfeuerung.

Im sechsten Jahrhundert hatten die Slaven oder Wenden Halle eingenommen, verloren es aber wieder an die Franken, die von 528 an Thüringen unterjochten. Karl d. Gr. ließ 806 wohl zum Schutz der wichtigen Saline dort ein castellum anlegen. In der Geschichte seiner Kriegszüge gegen den im Brandenburgischen wohnenden wendischen Stamm der Wilzen, zum Schutze seiner (gegen die Sachsen angeworbenen) Bundesgenossen, der gleichfalls slavischen, im heutigen Mecklenburg seßhaften Obotriten, wird 806 zuerst auch Staßfurt als Ort erwähnt. Kaiser Friedrich II. schenkte 1212 die Stadt dem Hochstift Magdeburg; 1279 wurde die damals magdeburgische Festung vom Markgrafen Otto IV. belagert, wobei derselbe durch einen Pfeil an der Stirn verwundet, den Beinamen „Otto mit dem Pfeil“ erhielt. Georg Agricola, gestorben 1555, bei dem wir die ersten Anfänge einer wissenschaftlichen Betrachtung der Geologie finden, spricht von der „ad Stasphurdum“ hervorquellenden Soole, die im Sommer den Feldern ein schneeiges Ansehen gebe und ist überzeugt, daß man beim Graben dort Steinsalz finden würde [1]).

Der Staßfurter Salzbetrieb ist jedenfalls viel älter, denn bereits 1227 werden die dortigen Soolbrunnen erwähnt und 1452 ließ Anna v. Schladen, eine Aebtissin von Hecklingen, an der Stelle des gegenwärtigen königlichen Salzwerkes neue tiefere, sogenannte Kunstbrunnen anlegen, weil die früheren, bei Alt-Staßfurt in der Sülze gelegenen Soolbrunnen den Ueberschwemmungen der Bode ausgesetzt waren.

Der wichtigste dieser Kunstbrunnen war $53^2/_3$ m tief und lieferte in der Stunde 0,049 bis 0,052 cbm einer $17^1/_2$ löthigen Soole, d. h. einer solchen, die in 100 Gewichtstheilen $17^1/_2$ Gewichtstheile Rohsalz enthielt.

Die hierauf betriebenen Kote gehörten anfangs dem Herzog von Anhalt, gingen aber später in die Hände eines meist dort auch seßhaften Adels über.

Im 16. und 17. Jahrhundert prosperirten dieselben so gut, daß man sprichwörtlich sagte, der Rath zu Staßfurt habe mehr Einkünfte als der Rath zu Hamburg, weil niemand in denselben kam, wenn er nicht zu dem reichsten und wenigstens vierschildigen Adel des Landes gehörte.

Durch den 30jährigen Krieg hatte Staßfurt namentlich 1640 bis 1644 arg zu leiden; im November des letzten Jahres erfochten die Schweden unter Torstenson dort einen Sieg.

Noch 1722 waren sechs wüste Stellen vorhanden.

In der zweiten Hälfte des 18. Jahrhunderts betrug die jährliche Production an Salz etwa 7 Millionen Kilogramm, welche in 30 Pfannen gewonnen wurden.

Damals besaß auch der König von Preußen dort eine früher dem Freiherrn von Lethmat gehörige Burg und dieser erwarb im Jahre 1796 für 255 000 Mark die sämmtlichen Kote, um an ihrer Stelle ein großes Siedehaus zu errichten.

---

[1]) Georgii Agricolae, „De natura fossilium“. Wittenberg 1612. 3, 416.

Durch die heftige Concurrenz des 1770 vom Kurfürsten von Sachsen neu angelegten Salzwerkes Dürrenberg waren die Kote schon längere Zeit nicht mehr lebensfähig gewesen, aber auch das neue Siedehaus stellte nach wenigen Jahren den Betrieb wieder ein, um ihn dann während des Zeitraumes von 1815 bis 1839 ein letztes Mal wieder aufzunehmen.

Inzwischen waren auch in Staßfurt Versuche, durch tiefere Bohrung eine stärkere Soole zu gewinnen, angestellt, jedoch bei 186 m Tiefe resultatlos wieder aufgegeben worden.

Nachdem aber im Thüringer Becken mehrfach Steinsalzlager, so in Buffleben, Stotternheim und im October 1837 in Artern[1]) nachgewiesen worden waren, wurden von den königlich preußischen Oberbergämtern neue Gutachten eingefordert, die vor Allem die Gegend von Westeregeln, Aschersleben und Staßfurt für Bohrungen auf Steinsalz empfahlen. Des dort schon ausgeübten Salzbetriebes halber fiel die Wahl auf Staßfurt.

Im Jahre 1839 wurde bei Staßfurt ein Bohrloch begonnen, welches 1843 bei 256 m Tiefe ein Salzlager antraf und noch 325 m in demselben fortgesetzt wurde, ohne das Liegende zu erreichen.

Die Freude über diesen Fund wurde sehr herabgestimmt, als die Untersuchung der Bohrlochsoole ergab, daß neben 16 Proc. Chlornatrium 13 Proc. Chlormagnesium vorhanden waren; beim Aufgeben der Tiefbohrung sogar nur noch 5,61 Proc. Chlornatrium neben 19,43 Proc. Chlormagnesium, 4,01 Proc. Magnesiumsulfat und 2,24 Proc. Chlorkalium.

Im Vergleich hiermit war ja die, nach ihrer Temperatur von 9 bis 14° C. zu urtheilen, aus reichlich 100 m geringerer Tiefe entstammende ehemalige Soole viel reiner gewesen, da dieselbe auf 16 Proc. Chlornatrium nur 0,4 Proc. Chlormagnesium enthalten hatte.

Man stand hier vor einer durch frühere Erfahrungen nicht aufklärbaren Erscheinung, und trotzdem in den Bohrschlämmen Stückchen reinen Steinsalzes mit heraufgebracht worden waren, würde man kaum den Muth gehabt haben, mit dem Abteufen eines Schachtes vorzugehen, wenn nicht mannigfache Umstände dazu gedrängt hätten.

Namentlich war Preußen damals gezwungen, reichlich 25 Proc. seines Salzbedarfs vom Auslande zu beziehen; hatte es doch auch Nachbarstaaten gegenüber Lieferungsverpflichtungen übernommen. Weiter aber hatte ein bei Artern auf Steinsalz in Angriff genommener Schacht technischer Hindernisse halber aufgegeben werden müssen.

Befürwortend wirkte ein Gutachten von Professor Marchand in Leipzig, der ein Lager reinen Steinsalzes annehmen zu dürfen glaubte und den Ursprung des Chlormagnesiums „anderswo“ vermuthete, sowie Versuche von Karsten[2]), welche die in Gegenwart von Chlormagnesium veränderten Löslichkeitsverhältnisse des Chlornatriums und Chlorkaliums beleuchteten. So wurde denn im Herbst

[1]) Am 25. November 1837 wurde für den Bereich der preußischen Staaten hier zum ersten Male etwas Steinsalz zu Tage gebracht.

[2]) Berichte der Berliner Akademie. Erdmann's Journal 1841, S. 247 u. 367.

1851 und Frühjahr 1852 mit dem Abteufen zweier Schächte begonnen, die innerhalb fünf Jahren das Salzlager erreichten und über dem in vollkommener Schichtung abgesetzten Steinsalzlager, die im Meerwasser enthaltenen Mutterlaugensalze, in regelrechter Folge und in einer Mächtigkeit von etwa 160 m abgelagert fanden. Da man letztere zunächst als lästige Zugabe betrachtete und nur durch sie hindurch zum reinen Steinsalz gelangen konnte, belegte man sie mit dem Namen Abraumsalze.

Näheres und Weiteres zum Staßfurter Salzvorkommen.

Ueberblick sich anschließender Salzvorkommen.

Als in der Folge der hohe Werth der Abraumsalze zur Geltung kam, dienten die aus dem Befunde des Staßfurter Salzlagers klar zu Tage tretenden, engen Beziehungen des Gypses zum Steinsalz als Wegweiser für die Auffindung einer Anzahl weiterer Salzvorkommen.

Abgebaut wird von diesen bisher nur das von Erfurt und das von Inowrazlaw (seit 1879). Eine wahrscheinliche Fortsetzung des Staßfurter Salzlagers mit Kalisalzschichten ist bei 310 m Tiefe, nahe Vienenburg am Harz (Ende 1883), erbohrt worden und soll sofort durch einen Schacht erschlossen werden. Einen weiteren Hinweis auf dasselbe ergaben die Bohrungen bei Thiede, nahe Wolfenbüttel, bei Salzderhelden, am Westrande des Harzes und bei Peine zwischen Braunschweig und Hannover durch Auffindung von Salzlagern mit deutlichen Resten von Mutterlaugensalzen [1]).

Sehr mächtig erscheint ein solches bei Sperenberg, 37 km südlich von Berlin, wo 1184 m im Steinsalz fortgebohrt wurde, ohne dessen Liegendes zu erreichen.

Nordwestlich davon wurde unweit Lübeck bei Segeberg Steinsalz erbohrt und gleichsam als ob diese beiden Salzlager zu einer mächtigen Mulde gehörten, fanden sich zwischen ihnen in Mecklenburg über dem Steinsalz auch wiederum Mutterlaugensalze in bauwürdiger Ablagerung, während die Bohrungen von Segeberg und Lüneburg nur durch Vorkommen von Boracit, im Anhydrit eingeschlossen, Andeutungen derselben ergeben hatten.

---

[1]) Inzwischen hat man 1884 auch am Huy und 1885 bei Thiede (Thiederhall) abbauwürdiges Kalisalz erbohrt. Die Stelle am Huy liegt in westlicher Richtung mit geringer Abweichung nach Norden etwa 42 km von Staßfurt, Vienenburg noch reiner westlich in 71 km Entfernung und circa 24 km nach Norden von Vienenburg findet sich Thiede.

In Jessenitz, zwischen Boitzenburg und Dömitz bei Neuhaus a. d. Elbe, erbohrten Private ein abbauwerthes Lager von Kalisalz und Steinsalz.

Die Mecklenburger Regierung, welche früher schon bei Lübtheen Kalisalze in 456 m Tiefe aufgefunden hatte, erklärte nun, um weitere Mitbewerber abzuhalten, den Salzbergbau als ein Staatsregal; gleichwohl erschien ihr aber trotz weiterer bestätigender 5 Bohrlöcher der Abbau zur Zeit nicht räthlich.

Als ungünstiger Umstand stellt sich übrigens dem Abteufen der nöthigen Schächte eine mächtige Schicht Triebsand entgegen. (Siehe S. 13, Anm. 1.)

Aus älteren und neueren Nachweisen der Art geht hervor, daß von der Periode des Zechsteins ab, namentlich über dem mittleren Theile Norddeutschlands, Thüringen mit inbegriffen, bis unter das Gebiet der Nord- und Ostsee hinreichend, eine gewaltige salzablagernde Thätigkeit im Gange war, die weiterhin sich mehr nach den Seiten ausgebreitet zu haben scheint, an einzelnen Orten aber vielleicht bis zur Tertiärperiode angehalten hat (siehe auch S. 77). So entstand den verschiedensten Horizonten angehörig, jedoch vielfach mit nordwestlichen Streichungslinien in Verbindung, ein System von Salzablagerungen, die gegen Osten bis nach Rußland und Galizien hineinreichen und im Südwesten für Deutschland mit dem Lothringer Salzbecken abschließen.

Das Staßfurter und die vorerwähnten mittelnorddeutschen Salzlager sind aus dem Zechsteinmeere hervorgegangen und in Thüringen ist auch Artern als der Zechsteinformation angehörig nachgewiesen, während Erfurt dem mittleren Muschelkalk zufällt. Dieser spricht durch seinen Dolomitgehalt und die Zellenkalke, deren cubische Hohlräume ehemals mit Salz erfüllt waren, für eine weitere Verbreitung der Disposition zur Ablagerung von Steinsalz und wies auch bei Schönebeck die Anhydritgruppe auf (siehe Taf. II, Fig. 2). Die Salzbecken Frankens, der Wetterau und Lothringens gehören meist dem oberen Muschelkalk an.

Bei Hänigsen, südlich von Celle, unweit Burgdorf, wurden in der Keuperformation verschiedene Salzablagerungen entdeckt, in Inowrazlaw finden sich über dem Steinsalz Schichten des weißen Jura und bei Greifswald wurde unter der Kreideformation Steinsalz erbohrt.

Bei Davenstedt, nahe Hannover, soll sogar im oder doch unmittelbar unter dem Tertiärgebirge ein Salzlager mit Resten von Kalisalzen aufgefunden worden sein [1]), jedoch dürfte dieses und wohl auch einzelne der vorher genannten Vorkommnisse einen älteren Ursprung haben und erst nach Wegführung oder Unkenntlichwerden der älteren Deckschichten von den genannten jüngeren Formationsgliedern überlagert worden sein.

Als ursprünglich aus Meerwasser abgesetzt ist bisher nur das Staßfurter Salzlager mit Sicherheit erwiesen, jedoch ist es wahrscheinlich, daß auch die der gleichen Formation zugehörigen, nördlicheren Lager, namentlich soweit sie noch Mutterlaugensalze aufweisen, die gleiche Entstehung theilen. Hingegen möchte eine gute Anzahl der jüngeren Salzabsätze lediglich durch Wiederauflösung und Deplacirung älterer Ablagerungen entstanden sein.

---

[1]) N. Jahrb. f. Mineral. 1877, S. 101.

Wie ich a. a. O.[1]) nachgewiesen zu haben glaube, kommt bereits dem über den Staßfurter Mutterlaugensalzen abgesetzten, oberen Steinsalzflöz ein derartiger Ursprung zu, aber auch die im Johannisfelde bei Erfurt aufgeschlossene Salzablagerung möchte ich, bewogen durch die durch Zwischenlagen von Anhydritschnüren erkennbaren 30 cm starken Jahresabsätze, als in ähnlicher Weise entstanden annehmen. Näheres hierüber siehe S. 59.

Umgrenzung und Charakteristik des Magdeburg-Harzer Beckens und seiner Salzvorkommen.

Das Magdeburg-Halberstädter, oder wie Prietze[2]) es besser benannt, das Magdeburg-Harzer Becken, dem Staßfurt zugehört, ist das einzige, welches durch eine genügende Anzahl von Schächten und Bohrlöchern einigermaßen erschlossen ist; gleicher Zeit ist es aber auch dasjenige, dessen Umgrenzungen oberflächlich am schärfsten hervortreten.

Früh schon war die durch Heraushebung sogenannter paläozoischer Gebirgsglieder gekennzeichnete, beckenartige Gestaltung der weiteren Umgebungen Staßfurts aufgefallen und diese Bodengestaltung hatte neben den zahlreichen im Gebiete des Beckens auftretenden Salzsoolen jedenfalls das wesentlichste Motiv abgegeben, gerade diese Gegend für Bohrungen auf Steinsalz zu empfehlen.

In etwa 60 km Entfernung nach Norden (siehe Taf. I, Fig. 1) findet sich dem Harze gegenüber beim Dorfe Alvensleben ein nicht unbedeutender Durchbruch des Porphyrs, an den sich parallel mit dem nördlichen Harzrande in der Richtung Süpplingen, Olvenstedt, Magdeburg, Gommern eine Anzal inselartiger Erhebungen der Kulm-Grauwacke (Kohlenformation) anschließen, während beim Dorfe Alvensleben auch das Rothliegende und der Zechstein streifenförmig hervortreten.

Letztere beiden Formationsglieder sind es, die, eine Fortsetzung des nördlichen Harzrandes bildend, auch in der Linie Ermsleben, Wiederstedt, Cönnern den südlichen Beckenrand bezeichnen und bei Sieglitz, Gröbzig, Wohlsdorf nach Norden umbiegen.

Hier tritt bei Kl. Paschleben auch die Kulm-Grauwacke nochmals empor, sowie zwischen Sieglitz und Gröbzig rother Quarzporphyr. Ueber der Dyas- oder Zechsteinformation stellen die Glieder der Trias: Buntsandstein, Muschelkalk und Keuper, die nächste Ausfüllung dieses Beckens dar, während in seiner Fortsetzung nach Nordwesten hierüber noch Juraschichten (namentlich Lias und Wealden) und am Harze entlang auch noch Ablagerungen der Kreideformation (Senon-, Turon- und Gaultbildungen) in mächtiger Entwickelung auftreten.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 219. Bd., 2. Heft, 1881.

[2]) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preußischen Staate, Bd. 21, 1874. (Dieser Abhandlg., sowie der Ewald'schen Karte der Provinz Sachsen ist das Nachstehende gefolgt.)

Eine allgemeinere, oberste Decke bilden endlich die neozoischen Gebirgsglieder der Tertiärformation, welche durch häufig dort vorhandene Braunkohlenlager Wichtigkeit erlangen, sowie die Ablagerungen des Diluviums und Alluviums.

Der Buntsandstein ist nur in seiner mittleren Etage als harter Sandstein von heller Farbe entwickelt, während die obere und untere Etage vorwiegend aus rothen und schiefergrauen Mergeln (Schieferletten) bestehen, welche in der unteren Etage mehrfach durch Bänke von feinkörnigem Sandstein, Rogensteinen und Hornkalk, einem grauen oder braunen festen Kalkstein, durchsetzt sind.

In der südlichsten, zwischen Wiederstedt und Wohlsdorf gelegenen Bucht dieses Magdeburg-Harzer Beckens ist der untere Buntsandstein plateauförmig zu Tage gehoben und setzt sich, immer kenntlich durch Rogensteinbänke, unter Form zweier schmaler Rücken fort. Der schärfer ausgesprochene dieser Rücken, der sogenannte Egeln-Staßfurter Rogensteinsattel (auf der Karte nebst dem Rogensteinplateau durch eine punktirte Linie angedeutet), läßt sich von Rathmannsdorf aus über Staßfurt, Rothenförde, Tarthun und Westeregeln bis nach Hadmersleben verfolgen, von wo aus er weiterhin einer Gabelung zu unterliegen scheint. Ein zweiter, flacherer Rücken, der sogenannte Aschersleben er Rogensteinvorsprung zieht sich von Aschersleben auf Königsaue und Heteborn hin und findet scheinbar eine Fortsetzung in dem Hackel, dem Huywald und dem großen Fallstein [1]).

Das ganze oben näher begrenzte, ohne seine vermuthliche Fortsetzung nach Nordwesten etwa 1500 qkm umfassende Becken giebt das Bett mehrerer, in verschiedenen Niveaus liegender Steinsalzflöze ab.

Das unterste und mächtigste derselben, welches wahrscheinlich im gesammten Bereich des Beckens vorhanden ist, wird auf eine geringere Ausdehnung hin von den Mutterlaugensalzen überlagert, weiter aber durch eine allgemeine Decke grauen Salzthones und Anhydrites, letzterer in 45 m mittlerer Mächtigkeit, abgeschlossen.

Ueber diesem Anhydrit findet sich nun nahezu in der gleichen Ausdehnung der obersten Schicht der Mutterlaugensalze, der sogenannten Kalisalze, ein zweites Steinsalzflöz secundären Ursprungs.

Beide Flöze haben den unteren Buntsandstein als Decke; außerdem wurde aber in der Nähe von Schönebeck ein weiteres Steinsalzvorkommen nachgewiesen, welches vom oberen Buntsandstein überlagert wird und diesen Horizont vielleicht mit dem später bei Thiede, nahe Wolfenbüttel, erbohrten Steinsalzlager theilt. Siehe Taf. II, Fig. 2.

Während der vorerwähnte Aschersleben er Rogensteinvorsprung nahezu die Linie bezeichnet, von der ab sich das Becken nach innen vertieft, stellt der Staßfurt-Egelner Rogensteinsattel eine bis zur Knickung und zum Bruch der oberen Deckschichten aufgetriebene, sattelförmige Erhebung der gesammten Schichten des Salzbeckens dar und theilt dieses sonach in eine nordöstliche und eine südwestliche Mulde.

---

[1]) Das Bienenburger Vorkommen würde also südlich von dieser Linie liegen, während bei Aschersleben nur nördlich von derselben Kalisalze vorhanden waren.

Entstehen der verschiedenen Kalisalzschächte[1]).

Nachdem in den Jahren 1856 und 1857 die beiden königlich preußischen Schächte (3.) v. d. Heydt und v. Manteuffel das Salzlager erschlossen hatten und die ersten Vorschläge für die industrielle Verwerthung der Kalisalze laut geworden waren, entschloß man sich in dem bei Staßfurt dicht angrenzenden Herzogthum Anhalt ebenfalls zum Abteufen zweier Schächte zu Leopoldshall (1.), die von 1861 an in Betrieb kamen.

Zwar betrug der jährliche Salzbedarf Anhalts nur 1,5 Mill. kg und Preußen hatte auf Anfrage erklärt, daß es eine Durchfuhr von Steinsalz durch preußisches Gebiet nicht gestatten würde, dem entgegen hatte man aber bei der nun bekannten Lagerung der Schichten die günstige Aussicht, das Salzlager in reichlich 100 m geringerer Tiefe anzutreffen und die Schächte in dem dort zu Tage tretenden Anhydrit niederzuteufen, dessen Härte für das Abhalten der Tagewasser Gewähr zu leisten schien.

Anhalt nahm auch sogleich das ganze Landesgebiet, soweit es für die Kalisalzmulde in Betracht zu kommen schien, in Beschlag, während Preußen sich nur ein mäßiges Feld reservirte.

Als daher die rasche Entwickelung der Kaliindustrie gegen Ende der sechziger Jahre, sowie das liberalere Berggesetz von 1865 und die Freigebung des Salzhandels von 1868, Anregung zu weiteren Bergunternehmungen gaben, gruppirten sich diese zunächst um das preußische Feld herum.

Nach Nordwesten brachte die Gewerkschaft Agathe eine Anzahl Bohrlöcher nieder, davon mehrere bei Rothenförde; daran sich anschließend bohrte Douglas bei Tarthun, Westeregeln und Hadmersleben.

Nordöstlich von Staßfurt, am gegenüberliegenden Hange des Rogensteinsattels hatte Riebeck Versuchsbohrungen[2]) angestellt. Ueberall kam man auf das Salzlager, ohne daß jedoch die damals übliche Freifallbohrmethode sichere Aufschlüsse ergab. Auf Grund der Bohrfunde entstanden die Schächte zu Douglashall (2.), 18 km nordwestlich von Staßfurt, von denen 1874 nur einer in Betrieb genommen wurde, nun aber auch der andere zur vollen Tiefe niedergebracht worden ist.

In gleicher Richtung, aber nur 4 km von Staßfurt, legte die Gewerkschaft Agathe dicht bei der Löderburger Braunkohlengrube das Neustaßfurt benannte Werk (5.) an, das seit 1876 in Förderung trat und nun ebenfalls mit zwei Schächten ausgerüstet ist.

Zur Erweiterung des königlich preußischen Bergbaues kam noch näher an Staßfurt heran 1878 der Achenbachschacht (4.) in Gang, nachdem ein gegen

---

[1]) Auf der Karte ist, des leichteren Auffindens halber, die Lage der Schächte durch Kreuze bezeichnet, denen die im Texte in Parenthese angegebenen Zahlen beigefügt sind.

[2]) C. Bischof, Der neue Kalisalzfund bei Staßfurt. Zeitschr. f. ges. Naturw. Bd. 40.

den Rücken des Rogensteinsattels (1867) und ein nahe der Sülze (1873) unternommener Schacht, des starken Wasserzudranges halber hatten aufgegeben werden müssen. Nordöstlich entstand 1,6 km von Staßfurt der Schacht Ludwig II. (6.), der statt auf das erwartete Kalisalz auf Steinsalz stieß. Man ging darin noch 45 m nieder, als aber ein nach dem Liegenden zu ausgerichteter Querschlag bei 63 m Länge immer noch im Steinsalz stand, wurde der Schacht wieder zugeworfen.

Aber auch der Schacht Agathe und der Achenbachschaft kamen auf sehr reines Steinsalz. Hier war es Prietze möglich, aus dem Einfall der Schichten zu berechnen, daß man erst ein übergelegenes Steinsalzflöz erreicht haben könne und durch einen Querschlag nach dem Liegenden, am ehesten zu den Kalisalzen gelangen werde.

Inzwischen hatten 1876 bis 1877 eine Anzahl von der Londoner Continental-Diamond-Rock-Boring-Company, limited, südlich von Staßfurt, nahe Aschersleben, angestellte Bohrungen dieses obere Steinsalzlager und darunter die Kalisalze erreicht und aus den sehr exacten Aufschlüssen derselben zog Schrader[1]) den Schluß, daß auch der Schacht Ludwig II. erst in diesem oberen Steinsalz gestanden habe. Hierauf unternahm ein Consortium die Wiedererschließung desselben und erreichte auch bereits im Herbst 1883 den Carnallit mit der Aussicht, Mitte 1884 in volle Förderung zu treten.

Durch ein Abkommen mit dem Hauptbetheiligten (Bankier Lehmann) gingen 1883 über $^3/_4$ der Antheile an die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall über, den Rest übernahm später die Staßfurter chemische Fabrik.

Die Bohrungen bei Güsten, Aschersleben und Winningen[2]) trafen auf den Südrand der Kalisalzmulde, welche von Aschersleben nach Winningen hin umzubiegen scheint, daher fanden dieselben das Kalisalz und obere Steinsalz theilweise nur gering entwickelt, letzteres mehrmals sogar fehlend, woraus man wohl auf eine etwas geringere Ausdehnung desselben im Vergleich zum Kalisalz schließen dürfte. Ein besonderes Interesse kommt diesen Bohrungen dadurch zu, daß sie in $^1/_6$ der bisher dafür nöthigen Zeit ausgeführt wurden. Der dabei angewandte Diamantbohrer ist ein mit 200 bis 300 Drehungen in der Minute arbeitender Hohlbohrer mit röhrenförmigem Gestänge, an dessen unterem, offenem Ende eine mit ordinären Diamanten besetzte Gußstahlkrone einen Kern aus dem Gestein herausschneidet. Innerhalb des Gestänges niedergeleitetes und durch Schlitze austretendes Wasser führt das entstandene Bohrmehl außen herum zu Tage, so daß es nur übrig bleibt, die oft eine Anzahl Meter langen Bohrkerne von Zeit zu Zeit auszulösen.

Durch Anwendung einer gesättigten Chlormagnesiumlösung an Stelle von Wasser gelang es auch, von den so zerfließlichen Kalisalzen Kernstücke in der ganzen Länge und so ein getreues Abbild der durchteuften Schichten zu erhalten.

Von der Diamantbohrgesellschaft übernahm die Mineral-Salts-Production- & Moorlands-Reclamation-Company, limited die

[1]) Zeitschrift für Berg-, Hütten- und Salinenwesen 25, 319 ff.
[2]) Chemiker-Ztg. 1878, Nr. 24 u. Blätt. f. Handel, Gew. u. social. Leben (Beibl. d. Magdeb. Ztg.) 1878, Nr. 41, 1879, Nr. 2 u. 3.

Aufschließung und industrielle Hebung dieser Kalisalze und begann bereits im Juni 1878 mit dem Abteufen eines Schachtes dicht bei Aschersleben (7.), der 1883 in Betrieb kam. Sie trat ihre Rechte und die inzwischen errichteten, sehr bedeutenden Fabriken einem Consortium ab, dem Schmidtmann und daneben die Discontogesellschaft und die deutsche Bank, beide zu Berlin, angehören.

Der vorletzte in Angriff genommene Schacht ist der des Besitzers der Bernburger Ammoniaksodafabrik, Ernest Solvay, welcher nach Steinsalz für seine Fabrikation suchte und das Salzlager durch verschiedene Bohrlöcher erreichte, von denen das eine Kalisalz in abbauwürdiger Mächtigkeit ergab. Die Bergbaufelder, mit denen er hierauf belehnt wurde, liegen zwischen Bernburg und den Dörfern Ober- und Unterpeißen, in deren Nähe auch der Schacht (9.) angelegt wird.

Ein seit 1874 bei Schönebeck in Abteufung begriffener Schacht (8.) ist, durch heftige Wassereinbrüche behindert, zur Zeit noch nicht ganz vollendet, doch hatte ein auf den dortigen Salinenhof niedergebrachtes Bohrloch (IX) unter einer Decke von 36,1 m Steinsalz, 40,8 m Mutterlaugensalze in der Reihenfolge wie zu Staßfurt und darauf wieder Steinsalz aufgefunden [1]). Dem Steinsalz vorhergehender rother Thon und Gyps sprachen dafür, daß hier das obere Steinsalzflöz als Decke auftrat.

Von zwei weiteren in der Nähe angesetzten Bohrlöchern zeigte nur das eine (VIII) geringe Mengen Chlorkalium in den Bohrsoolen, während das andere (X), vielleicht erst im oberen Steinsalz stehend, nach dem Auftreten massiger Anhydritschlämme aufgegeben wurde.

Auch das Bohrloch (V), dicht bei Elmen, welches verschieden von den benachbarten Bohrlöchern direct ein dem unteren Buntsandstein angehöriges Steinsalzflöz erreichte, ergab Mutterlaugenbestandtheile in den Bohrsoolen. Hierzu siehe den Schichtendurchschnitt Taf. II, Fig. 2, der wie das Vorgesagte der angeführten Abhandlung von Mehner entlehnt ist.

Weitere Schächte sind für die neueren Kalisalzfunde, S. 5, in Aussicht.

Schichtenfall, Streichen und Ausdehnung der Kalisalzmulde.

Der Egeln-Staßfurter Rogensteinsattel hat in Westeregeln, wo durch die Nähe des Harzes und Alvenslebener Porphyrs die faltungbildende Kraft am schärfsten zum Ausdruck kam, dem Salzlager eine derartig steile Aufrichtung ertheilt, daß der weichere Carnallit zu einer nach allen Seiten abfallenden Kuppe emporgedrängt worden ist und eine nahezu rechtwinkelige Aufrichtung der Schichten zeigt. Von der 11. Soole an, bei 358 m, verflacht sich diese Neigung bedeutend. Hier schießt unter spitzem Winkel ein steinsalzreicher Carnallit ein, der keilförmig bis zur 6. Soole (250 m) emporreicht. In der 9. Soole hat derselbe noch eine Dicke von 20 m, in der 7. nur noch eine solche von 9 m und in der 6. Soole

[1]) Zeitschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 24. Bd., 1. Lief.

deutet nur noch eine trennende Linie an, daß man hier beide Hänge des Sattels vor sich hat.

Douglashall zu Westeregeln ist daher das einzige Werk, welches gleicher Zeit beide Hänge abbaut; die Schächte von Neu-Staßfurt, Staßfurt und Leopoldshall liegen am südlichen Hange, Ludwig II. am nördlichen Hange. Der Schacht von Aschersleben (Schmidtmannshall) findet sich am südlichen Rande der südlichen Hälfte der Kalisalzmulde und der Solvay'sche Schacht auf dem Rogensteinplateau, welches von Südosten her den Ausgangspunkt des Rogensteinsattels bildet.

Die in Westeregeln in den oberen Etagen senkrechte Aufrichtung der Schichten des Salzlagers kommt in Neu-Staßfurt von 60 auf 50°, in den Staßfurter Werken von 43 auf 34° und in Leopoldshall von 30 auf 25° herab. Wie in Westeregeln so verflacht sich auch in diesen Werken das Einfallen nach der Tiefe zu. An dem gegenüberliegenden Hange fand der Schacht Ludwig II. einen Schichteneinfall von 50°.

Die Aschersleben Bohrungen ergaben bei Schierstedt eine Neigung von 13°, bei Aschersleben nur noch eine solche von 5°, die nach dem Innern der Kalisalzmulde zunahm und auch in der Richtung auf Winningen, Hetebörn viel beträchtlicher war. Da sich bisher die Lagerung des Deckgebirges immer sehr conform mit der des Salzlagers selbst gezeigt hat, läßt sich annehmen, daß der Solvay'sche Schacht ebenfalls eine mehr horizontale Schichtenlage finden wird.

Das Streichen des Salzflözes bestimmt der Bergmann bekanntlich mittelst des in zweimal 12 Stunden (à 8 Achtel) getheilten Handcompasses, wobei einmal von Norden durch Osten nach Süden, für die andere Hälfte aber von Süden durch Westen nach Norden, von eins an gezählt und die westliche Abweichung der Nadel (für Staßfurt $13^1/_2$°) in Abzug gebracht wird.

Nach den Richtungen der Windrose verläuft in Westeregeln das Streichen von WNW. nach OSO.; zwischen Neu-Staßfurt und Staßfurt nähert es sich der Richtung von N. nach S., neigt sich in Leopoldshall dann wieder mehr der früheren Richtung zu und erleidet in den südöstlichen Strecken dieses Werkes eine Wendung nach Westen. Diese Wendung sowie das verflachte Einfallen deuteten ein Auslaufen der Kalisalzmulde in der Richtung auf Rathmannsdorf hin an und die Resultate dortiger Bohrversuche schienen dies zu bestätigen, so daß Anhalt bei seiner Feldreservation die weiter nach Südosten liegenden Landestheile außer Beachtung ließ.

Nach Süden fanden auch bei Alsleben und Beesen-Laublingen von Privaten angestellte Bohrungen das untere Steinsalzlager ohne Kalisalze; der Solvay'sche Kalifund bei Peißen kam demnach sehr überraschend. Zieht man jedoch in Betracht, daß die Aschersleben Bohrungen das obere Steinsalzlager bei Schierstedt mit 21 m und an der Chaussee von Gülsten nach Aschersleben mit 25 m Mächtigkeit trafen, so läßt sich vermuthen, daß jener Kalisalzfund von hier ab mit der Mulde in Zusammenhang steht oder doch ein abgetrenntes Stück derselben darstellt. Die Entfernung von Peißen bis zu dem Douglas'schen Bohrloch bei Hadmersleben beläuft sich auf etwa 40 km; die Breitenerstreckung des Kalisalzlagers bei Winningen bis zur Höhe des Rogen-

steinsattels dürfte 10 km gleich kommen. Da jedoch diese Breitenerstreckung an anderen Orten bisher noch zu wenig erforscht ist und auch ein in letzter Zeit vom königl. preuß. Fiscus nahe Hadmersleben niedergebrachtes Bohrloch kein Kalisalz fand, so darf man die angegebenen Dimensionen nicht als definitiv festgestellt ansehen. Keinenfalls wird man aber zu hoch greifen, wenn man die Flächenausdehnung der südlichen Hälfte der Kalisalzmulde zu 250 qkm annimmt.

Welche Ausdehnung dem Kalisalzlager vom Rogensteinsattel ab nach Nordosten hin beizumessen ist, darüber fehlen zur Zeit noch sichere Anhaltepunkte, doch ist es sehr wahrscheinlich, daß dieselbe mindestens der eben genannten gleich kommen wird; ebenso lassen sich aus den S. 5 angegebenen Entfernungen der neueren Kalisalzfunde nur Vermuthungen aufstellen.

Uebersicht der Deckschichten.

Nicht überall sind die Kalisalze auf der Sattelhöhe so erhalten geblieben wie zu Westeregeln; meist ist der die Deckschichten bildende Buntsandstein und theilweise selbst der darunter liegende Anhydrit zerrissen und kluftartig aufgerichtet worden, die Kluft aber hat sich von oben und von der Seite her mit mehr lockeren Massen erfüllt, die dem atmosphärischen Wasser das Eindringen erleichterten. Für eine derart auf der Sattelhöhe entstandene Rinne spricht der Befund des Bohrloches (VII) bei Rothenförde. Dasselbe durchteufte 80 bis 90 m lockere Sande und Thone der Diluvial- und Tertiärformation, erreichte dann Gyps, ohne auf den Buntsandstein gestoßen zu sein. Der Gyps wechselte später vielfach mit schwarzgrauen Thonen und ging schließlich in Anhydrit über.

Umstehend findet sich eine Uebersicht der von den bisherigen Schächten durchteuften Schichtenfolge. (Siehe Taf. III, Fig. 7 [1]).

[1]) Nach der „Berg- u. Hüttenm. Ztg." 1884, S. 113 ergaben die Bohrungen bei Jessenitz in Mecklenburg bis 35,5 m Sand, Grand, Kies und Gerölle, von da bis 45,12 m grauen Thon, bis 48,81 m erdige Braunkohle, bis 72,64 m Thon, bis 83,32 m schwarzen, bituminösen Thon mit Spuren von Petroleum, bis 114,5 m Sand und Thon mit Schwefelknollen und Braunkohlenstaub, bis 252 m Gyps, bis 252,7 m Dolomit, bis 328,97 m Kalisalze, bis 329,07 m röthliches Steinsalz, bis 329,5 m mergeligen Thon, dann wasserhelles Steinsalz in dem bis 352,7 m fortgebohrt wurde.

Der Gyps scheint also von tertiären Schichten überlagert zu werden, die wohl erst die Stelle älterer Schichten einnahmen. Die Kalisalzkerne enthielten im Mittel 13,4 Proc. Chlorkalium und die sonstigen Bestandtheile ähnlich dem Staßfurter Lager.

Nach weiteren Erkundigungen beträgt bei Jessenitz die Schicht der Abteufung ungünstigen Kieses mindestens 120 m, bei Lübtheen 115,6 m; dagegen erreichte man hier das Kalisalz erst bei 430 m, 518 m, 540 m, 602,2 m und 1207 m.

Beschreibung des Salzlagers nach seinen einzelnen Abtheilungen.

Ueber die verticale Mächtigkeit des Staßfurter Salzlagers fehlten bisher sichere Aufschlüsse und ebenso war man über das Liegende nur den theoretischen Voraussetzungen anheimgegeben, da dasselbe bisher noch bei keinem der mächtigeren Salzlager erreicht worden war.

Durch die dankenswerthe Initiative Schmidtmann's wurde diesem Mangel durch ein südöstlich vom Ascherslebener Schacht niedergebrachtes Bohrloch abgeholfen und nachgewiesen, daß G. Bischof[1]) recht hatte, als er lange Jahre vorher Gyps als das Liegende jedes aus dem Meerwasser abgesetzten Salzlagers beanspruchte.

Bei einer Gesammttiefe von 778,5 m hatte jenes Bohrloch 0,79 m im Rothliegenden gestanden; es war also die untere Abtheilung der Zechsteinformation oder sogenannten permischen Formation erreicht worden.

Hierüber folgten 7,81 m der oberen Abtheilung der Zechsteinformation:

1,26 m	Weißliegendes (Grauliegendes),
0,15 „	Kupferschiefer,
0,22 „	Lochberge (Noberge, heller und erzärmer als Kupferschiefer, den Uebergang zur nächsten Lage bildend).
0,60 „	Dachberge, auch Dachflöz genannt,
1,67 „	Fäule,
3,91 „	Zechstein.

Bei 769,9 m Teufe eröffnete die Salzformation mit einer ersten Ablagerung von

30,5 m Gyps und Anhydrit, und
8 m weißem Steinsalz mit Anhydritschnüren,

die getrennt von den weiteren Schichten als ein erstes Flöz zu betrachten sind.

Von 710,2 m Teufe ab trat dann auf:

4,6 m bituminös riechender eisenhaltiger Kalkstein (Rauchwacke),
2,2 „ fester, schwarz geaderter Anhydrit,
462,1 „ weißes Steinsalz mit Anhydritschnüren.

In Staßfurt, also mehr in der Mitte des Beckens, war durch die große östliche Ausrichtung im Steinsalz dieses bereits auf 330 m und das Gesammtlager auf 490 m erschlossen worden, man dürfte daher nicht zu sehr fehl gehen, wenn man die Gesammtmächtigkeit des Salzlagers an dieser Stelle zu etwa 750 m und die zu seiner Entstehung nöthige Zeit, soweit sich dieselbe aus der Stärke der Jahresschichten entnehmen läßt, auf circa 8000 Jahre anschlägt.

---

[1]) G. Bischof, Lehrbuch der chem. u. phys. Geologie, 2, 37, 1851.

Die erste Beschreibung des Salzlagers gab E. Reichardt[1]), der mit einer durch den Präsidenten der Leopoldinischen Akademie beim preußischen Finanzminister erwirkten Erlaubniß 1859 das noch mangelhaft erschlossene Salzwerk befuhr und die vorgefundenen Mineralien der Untersuchung unterwarf.

Später erschien von F. Bischof, damals Director des königlich preußischen Werkes eine größere Arbeit[2]), die namentlich den bergmännischen Standpunkt betonte und zuerst eine Eintheilung des Salzlagers in Regionen aufstellte. Ueber die weiteren Aufschlüsse erschienen Specialabhandlungen, von denen namentlich die bereits citirten von den königlichen Salineninspectoren Prietze, Schrader und Mehner und eine von Ochsenius[3]) werthvolle Beiträge brachten[4]).

Nach Bischof entfallen von den aufgeschlossenen 490 m des Salzlagers 330 m auf die zu unterst liegende Abtheilung des Steinsalzes, welche durch reichlichen Abbau einigermaßen bekannt ist. Das Gleiche gilt auch von der zwischen 25 und 42 m einnehmenden obersten Schicht der Kalisalze, welche das Material für die Verarbeitung der Staßfurter Industrie liefert.

Die zwischenliegenden Schichten von 118 bis 135 m Mächtigkeit lassen sich nochmals in zwei Abtheilungen bringen, von denen namentlich die untere von 60 bis 62 m, die Polyhalitregion, durch ein Auftreten von schwefelsauren Salzen schärfer kenntlich ist, während die überliegende Kieseritregion mit einer Mächtigkeit von 56 bis 75 m durch allmälige Mehraufnahme der eigentlichen Mutterlaugensalze zu dem bis dahin noch überwiegenden Steinsalz unmerklich in die Region der Kalisalze oder des Carnallits übergeht.

Die Polyhalit- und Kieseritregion sind bisher noch wenig erschlossen, da eine weitergehende technische Verwerthung derselben bislang nicht stattgefunden hat. Hierzu siehe die Skizze Taf. II, Fig. 3.

Anhydritregion oder Region des Steinsalzes.

Ihren Namen hat dieselbe von der Zwischenlagerung des Anhydrits ($CaSO_4$) unter Form dünner, durch Bitumen graugefärbter Schnüre, welche die ganze mächtige Ablagerung des Steinsalzes in lauter Bänke von ausgesprochenem Parallelismus theilen, deren Stärke zwischen 3 und 16 cm schwankt und im großen Durchschnitt 9 cm beträgt.

Der Anhydrit, wasserfreies Calciumsulfat, der in größeren Krystallen auch in den oberen Regionen noch vorkommt, findet sich hier als ein lockeres Haufwerk äußerst kleiner Krystalle, die nach unten hin in feiner Verästelung in das Steinsalz eintreten und dasselbe wolkig trüben.

Nach oben hin walten sie mehr vor und erleichtern durch ihre erdige Beschaffenheit die Abtrennung von dem auf sie folgenden reinen Steinsalz.

---

[1]) E. Reichardt, Das Steinsalzbergwerk Staßfurt bei Magdeburg. Verh. d. Kais. Leopold-Akademie 27, 609 ff. (1860).

[2]) F. Bischof, Die Salzwerke bei Staßfurt. Halle 1864, in neuer Aufl. 1875.

[3]) C. Ochsenius, Die Bildung der Salzlager. Halle 1877.

[4]) Den Abhandlungen von Prietze, Schrader u. Mehner entstammen in veränderter und vervollständigter Wiedergabe die Profilskizzen des Staßfurter Lagers.

Trotz der hier und da in Folge ihrer intensiven Färbung äußerlich stark hervortretenden Erscheinung dieser Zwischenlage ist dieselbe in den oberen Schichten doch im Maximum nur 7 mm stark und macht dem Gewichte nach kaum 4 Proc. des Steinsalzes aus. Letzteres läßt sich durch Ausklauben leicht auf 99 Proc. Reingehalt bringen.

Nach der Tiefe hin nimmt die Stärke der Anhydritzwischenlagen jedoch allmälig zu und in den äußersten erreichten Theilen betrugen dieselben etwa 9 Proc. vom Gewichte des Steinsalzes.

Die Bergleute nennen diese Schnüre Jahresringe und zweifellos sind sie als der Ausdruck eines regelmäßigen Wechsels und einer Unterbrechung im Niederschlage des Steinsalzes anzusehen.

Das zwischen den Anhydritschnüren befindliche Steinsalz ist übrigens meist wasserhell und durchweg von krystallinisch-spätigem, leicht nach den Flächen des Hexaëders spaltbarem Gefüge.

An der Grenze zur nächsten Abtheilung fand Bischof in wenigen Exemplaren, unter Form kleiner Knollen mit Steinsalz verwachsen, den Hydroboracit ($CaMgB_6O_{11} + 6H_2O$).

Ebenda, wo schon Polyhalit neben dem Anhydrit auftrat, kam hier und da Strontiumsulfat als Nebenbestandtheil dünner krustenartiger Anflüge vor.

Polyhalitregion.

In dieser Abtheilung beginnt bereits die Aufnahme von Mutterlaugenbestandtheilen; die Zwischenlagen nehmen eine Dicke von 2 bis 4 cm an, bleiben aber wie beim Anhydrit nach unten hin mit dem Steinsalz verwachsen, nach oben hin sind sie leicht in glatter Schicht abtrennbar. Das durch die feinere Vertheilung noch durchscheinende Ansehen der Anhydritschnüre hat einer opaken, gleichmäßig aschgrauen, oft heller oder dunkler streifigen Färbung Platz gemacht.

An Stelle des Anhydrits oder zunächst neben diesen ist der Polyhalit ($2CaSO_4, MgSO_4, K_2SO_4 + 2H_2O$) getreten, ein Mineral, welches bereits aus den Salzthonen der Salzburger Salinen bekannt war. Das Steinsalz gewinnt bei immer noch großspätigem Gefüge ein trüberes Ansehen und ein mit $^1/_3$ Proc. beginnender und bis zu 3 Proc. ansteigender Gehalt von Chlormagnesiumhydrat ertheilt ihm die Eigenschaft, an der Luft feucht zu werden.

Als öftere Beimengung erkannte zuerst Reichardt Schwefel in kleinen Bröckchen, welcher später auch als häufiger Bestandtheil der Carnallitformation aufgefunden wurde.

In den oberen Sohlen des Leopoldshaller Werkes trat in der Polyhalitregion braunroth gefärbtes Steinsalz auf, hier und da auch mehr oder weniger intensiv blau gefärbtes.

Die letztere Färbung fand sich als scharf umgrenzte Tupfen auch häufig in den Polyhalitschnüren.

Der Gehalt an Steinsalz beträgt im Durchschnitt noch etwa 91 Proc. Daneben fand Steinbeck im Mittel $6^2/_3$ Proc Polyhalit, $^2/_3$ Proc. Anhydrit, $1^1/_2$ Proc. Chlormagnesiumhydrat.

Kieseritregion.

Den Uebergang zur nächst höheren Region bildend, kennzeichnet sich dieselbe durch das Auftreten des Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$), eines an Wasser verarmten Bittersalzes, welches mit den übrigen Salzen mehr oder weniger durchwachsen, in Bänken von 2 bis 30 cm Stärke eingelagert ist. Auf dem frischen Bruch ist der Kieserit von weißlicher Farbe, die um so schärfer hervorsticht, als das Steinsalz hier kürzer spätig bis verworren krystallinisch und grau gefärbt erscheint.

Daneben tritt etwas Anhydrit unter Form kleiner wasserklarer Prismen auf und in nach oben hin zunehmender Proportion der Carnallit, das Mineral, welches der nächst höheren Abtheilung ihren Werth und Namen gegeben hat.

Nach Bischof kann man diese Region als durchschnittlich aus

65 Proc. Steinsalz,
17 „ Kieserit,
13 „ Carnallit,
3 „ Chlormagnesiumhydrat,
2 „ Anhydrit

zusammengesetzt, annehmen.

In Leopoldshall verflacht sich in der Höhe der 5. Sohle das Salzlager zu einer schmalen Specialmulde und an einer Stelle treten Steinsalzbänke kuppenförmig über das Niveau der Sohle. Die durch scharfe Umbiegung hier entstandenen Spalten sind nachträglich mit Chlormagnesiumhydrat, Bischofit ($MgCl_2 + 6H_2O$), in farblosen, meist stengeligen Aggregaten erfüllt worden. Siehe das Profil Taf. II, Fig. 4.

Carnallitregion.

Diese Abtheilung besteht zu etwa 55 Proc. aus Carnallit ($KCl, MgCl_2 + 6H_2O$), welcher als ausgesprochenster Repräsentant der Mutterlaugensalze, das in so hohem Grade zerfließliche Chlormagnesium mit dem Chlorkalium zu einer Doppelverbindung fixirt hat.

In etwas variabler Menge begleiten den Carnallit geringe Antheile überschüssigen Chlormagnesiumhydrats und als Substitutionsproduct eingetretenes Brommagnesium.

Noch mehr wechselnd ist das Auftreten des zumeist wohl secundär entstandenen Tachhydrits ($CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$), eines Carnallits, in dem Chlorkalium durch Chlorcalcium ersetzt ist.

Mehr gleichmäßig vertheilt, aber nur vereinzelt, meist knollenförmig eingelagert, findet sich ein chlormagnesiumhaltiges Magnesiumborat, der Boracit oder Staßfurtit ($2Mg_3B_8O_{15} + MgCl_2$).

Das verworren krystallinische, graue Steinsalz beträgt nur noch 25 Proc. dieser Schicht, der daneben weiß erscheinende Kieserit etwa 16 Proc.

Die restirenden 4 Proc. dürften zur Hälfte auf Chlormagnesiumhydrat und Tachhydrit, zur anderen Hälfte auf unlösliche Theile, vornehmlich Anhydrit, in geringerer Menge Boracit, Thon, Sand, Eisenglimmer u. s. w. entfallen.

Steinsalz und Kieserit, häufig in Form dickerer Bänke vorhanden, heben sich mit ihren opaken Flächen sehr scharf ab von dem gleichmäßig durchscheinenden Ansehen und glänzenden, muschેligen Bruch des vorherrschend schön rothgefärbten, öfters aber auch wasserklaren, oder bald heller, bald dunkler grauen Carnallit.

Diese Verschiedenheit im Charakter läßt erkennen, daß auch hier noch eine Schichtung obwaltet, wenn schon die zwischen 0,1 und 1 m wechselnde Mächtigkeit der Bänke eine auffällig ungleichere ist, als namentlich die Abtheilung des Steinsalzes sie darbietet.

Zu einem weiteren Wechsel der Farben trägt noch der meist hochgelbe Tachhydrit, sowie der vorwiegend linsen- oder knollenförmig, einzeln bis zu Kopfgröße eingelagerte Boracit bei, der vorwaltend von schön milchweißem Bruch, durch seine Unveränderlichkeit von dem an der Oberfläche durch Verwitterung sich aufblähenden Kieserit lebhaft absticht.

Der dem rothen Carnallit unter Form krystallinischer Schüppchen eingelagerte Eisenglimmer (Fe_2O_3) erreicht selbst in den dunkelsten Varietäten kaum $^1/_{10}$ Proc. des Gewichtes.

Im Hangenden der Carnallitregion, wo diese von dem Salzthon überdeckt wird, findet sich in weiter Verbreitung, jedoch nur in dünner Schicht, dichtes gewöhnlich grau gefärbtes Bittersalz, Reichardtit ($MgSO_4 + 7H_2O$), welches durch zusickerndes Wasser nachträglich aus dem Kieserit entstanden ist.

Eine eigenthümliche Umwandlung hat die Carnallitregion nach der Höhe des Rogensteinsattels erfahren.

Eingedrungene Tagewasser haben sie dort der löslicheren Bestandtheile beraubt, so daß sie bei sehr reducirter Mächtigkeit vorwiegend aus Bänken unreinen Steinsalzes besteht. Ebensolche Bänke bilden im Leopoldshaller Werk auch weiter nach unten hin noch eine Decke, unter der nun ein in Aussehen und Zusammensetzung vom Carnallit wesentlich abweichendes Mineral, ein Doppelsalz von Kalium- und Magnesiumsulfat mit Chlormagnesiumgehalt zum Vorschein kommt.

Der Kainit ($K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$) nimmt dem Procentgehalt nach etwa 55 Proc. der Schicht ein.

Durch das Verschwinden der Kieseritbänke hat die Formation das bunte Ansehen verloren und der Fettglanz und muschelige Bruch des Carnallits ist einer durchscheinend körnigen Beschaffenheit und mehr gleichmäßigen, gelblichen oder grauen Farbe gewichen, die hier und da auch in das Blaue oder Rothbraune übergeht, bei kleineren Vorkommen aber auch schön weiß oder fast wasserklar erscheint. Der frische Bruch hat fast Diamantglanz und die künstliche Beleuchtung in der Grube läßt dies namentlich bei den blauen Varietäten herrlich hervortreten.

Dem Kainit anliegend trat als nochmaliges Umsetzungsproduct desselben, meist nur in geringen Mengen, in Aschersleben aber als eine 30 cm starke Bank, dichter oder in Krusten krystallisirter Schönit ($K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$) auf.

Von geringerer Verbreitung und Wichtigkeit ist ein zweites Product der Zerlegung der Carnallitformation, das sogenannte Hartsalz, ein Salzgemenge aus

etwa 20 Proc. bläulichweißem oder braunroth gefärbtem Sylvin (KCl), 30 bis 40 Proc. Steinsalz, ebensoviel Kieserit, 3 bis 8 Proc. Anhydrit und einem meist nur sehr geringen Rückhalt an Chlormagnesium.

In Leopoldshall fand sich dasselbe im Liegenden des Kainits unter Form einer nach allen Seiten auslaufenden, flachen Linse, deren größte Stärke 4 m betrug.

In Westeregeln trat solches 2 m mächtig als Ausfüllung des Spaltes in der sechsten Etage auf. Nur dort ist Kainit bislang noch nicht gefunden worden, doch dürfte er in der Verfolgung des Streichens ebenfalls erreicht werden.

In Leopoldshall fand Borchardt am unteren Auslaufenden des Kainits, mit ihm und mit der Steinsalzdecke zusammenstoßend, eine nicht unbedeutende Einlagerung von Astrakanit ($Na_2SO_4, MgSO_4 + 4H_2O$). Im Aussehen dem Kainit ähnlich, fiel dieselbe durch die leichtere Verwitterung auf.

Ueber das Auftreten der genannten Vorkommen siehe das Querprofil durch die Leopoldshaller Salzschichten, Taf. II, Fig. 4.

Den in Wasser unlöslichen Antheil des Carnallits fand Precht[1]) in einem großen Durchschnittsmuster des zu Neustaßfurt geförderten Rohsalzes, dem Gewichte nach zu 1,238 Proc.; derselbe bestand aus:

Anhydritkrystallen . . .	0,664 Proc.	
Thon und Sand . . .	0,268 „	
Boracit	0,054 „	
Thonerde	0,159 „	In verdünnter Salzsäure löslich.
Eisenoxyd	0,048 „	
Magnesia	0,037 „	
Kieselsäure	0,008 „	

Neben diesen Stoffen kommt öfters auch Schwefel in Bröckchen sowie Schwefelkies in größeren Würfeln oder in meist mikroskopischen Pentagondodekaëdern (8 auf Fig. 8) vor.

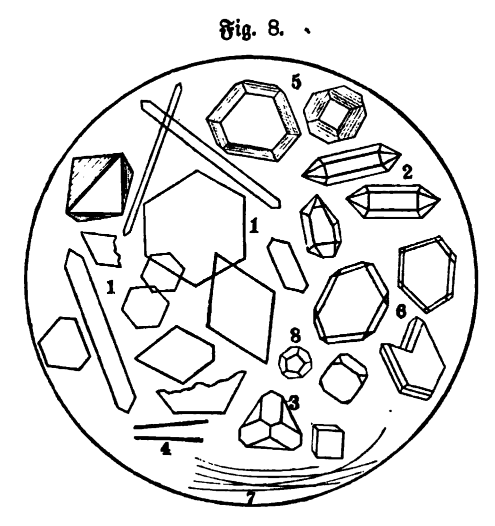
Das Mikroskop läßt noch eine Anzahl schön krystallisirter Stoffe auffinden (s. Fig. 8 a. f. S.), namentlich die durch alle Abstufungen von gelb bis rubinroth und braunroth gefärbten sechsseitigen Täfelchen des Eisenglimmers, Eisenrahms, die auch in langen Nadeln, Rauten und Rhombenoktaëdern (1) vorkommen; ferner vollkommen mit beiden Endpyramiden ausgebildete, oft auch schief entwickelte Bergkrystalle (2), stark lichtbrechende Boracitkrystalle in Form von Hexaëdern und Tetraëdern (3). Gelbe glashelle Krystalle mit doppelter Strahlenbrechung sollen nach Finkener Alaunstein sein und in kochender Salzsäure unlösliche dunkle Nadeln, nach Ochsenius Rutil (TiO_2) (4); Letzterer führt auch Löwigit (5) an, dem er eine gelbe Färbung giebt; ähnliche, aber farblose Formen fand ich in großer Anzahl im Hartsalz von Westeregeln und erkannte sie als Gypskrystalle (6).

Von Resten pflanzlichen Ursprungs vermochte ich nur zarte biegsame Fasern (7) aufzufinden; bei der Untersuchung hierauf ist es nöthig, frisch ab-

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 13, 2326 (1880).

gekochtes und mehrmals durch das nämliche Filter geseihtes Wasser zu verwenden, weil in der entstehenden Salzlösung, auch direct im Wasser nicht auffindbare Organismen oben aufschwimmen und so durch Mengung mit den leichteren, unlöslichen Theilen des Salzes zu Irrthümern Veranlassung geben können.

Fig. 8.



Durch die Spectralanalyse wurden von selteneren Elementen im Carnallit Rubidium, Cäsium, Thallium und Lithium nachgewiesen; im Sylvin fand man nur Cäsium und Thallium, im Kainit auffälligerweise keins dieser Elemente. Siehe hierüber bei der Gehaltsbestimmung des Chlorkaliums.

In den durch Aufrichtung des Salzlagers entstandenen Klüften der Carnallitregion hat sich wohl durch die Verwesung der organischen Stoffe gebildetes Gas angesammelt, welches namentlich bei der Eröffnung eines neuen Salzwerkes in großen Quantitäten entwich, und entzündet oft Wochen hindurch mit meterlanger, gelber Flamme brannte. Reichardt, der diese Gase, wie es am natürlichsten erscheint, als von der Verwesung in die Salzschichten gelangter organischer Stoffe herrührend [1]) annahm, fing 1859 solche mit Luft gemengt auf und fand darin:

	I.		II.	
Sumpfgas (CH_4) .	8,26	Vol.-Proc.	8,46	Vol.-Proc.
Wasserstoff	2,48	„	3,07	„
Stickstoff	68,33	„	70,77	„
Sauerstoff	20,93	„	17,70	„
	100		100	

[1]) Wie hier die unter Abschluß der Luft erfolgte Zersetzung organischer Stoffe, in dauernder Gegenwart der Salze, hauptsächlich gasförmige Producte erzeugt hat, so könnten bei nachträglicher Auswaschung des Salzgehaltes, unter sonst gleichbleibenden Bedingungen, möglicherweise harzförmige und flüssige Kohlenwasserstoffe, wie das Petroleum entstanden sein, wie ich dies ähnlich bereits in der Ztschr. „Natur“ 1882, S. 246, ausgesprochen habe. Diese Ansicht findet eine Stütze in dem häufigen gemeinschaftlichen Auftreten von Petroleum und Salz, was früher bereits die Aufmerksamkeit von Daubrée auf sich gezogen hat. — Ochsenius (Natur 1882, S. 350) möchte mehr den Verwesungsvorgang durch Mutterlaugenergüsse plötzlich getödteter und begrabener Thierleichen hierfür in Anspruch nehmen, während die sonst wohl am meisten verbreitete Ansicht seine Bildung durch Einsinken organische Reste führender Schichten bis zu sehr bedeutenden Tiefen und eine dort durch die höhere Erdwärme vor sich gehende trockene Destillation erklärt.

Bunsen untersuchte 1851 derartiges Gas aus dem Knistersalze von Wieliczka und Bischof fand später das im Staßfurter Salz enthaltene ähnlich zusammengesetzt und zwar in 100 Raumtheilen des Steinsalzes 0,8 Thle. und in 100 Raumtheilen Kalisalz 7,5 Thle. desselben.

	Bunsen		Bischof	
Kohlenwasserstoff	84,60	Vol.-Proc.	85	Vol.-Proc.
Kohlensäure	2,58	"	3	"
Sauerstoff	2,00	"	12 (Sauerstoff und Stickstoff)	"
Stickstoff	10,35	"		
	99,53			

Precht[1]) fand in Gasen, die aus freiwillig im Schacht entstandener Chlormagnesiumlauge ausströmten:

Wasserstoff	93,053	Vol.-Proc.
Sumpfgas	0,778	"
Stickstoff	5,804	"
Kohlensäure	0,180	"
Sauerstoff	0,185	"
Kohlenoxyd	Spur	

Beim Auflösen des Abraumsalzes mittelst Dampf erhielt er aus 100 Raumtheilen Salz einen Raumtheil eines widerlich riechenden Gases, bestehend aus:

Kohlensäure	25,7	Vol.-Proc.
Kohlenwasserstoff . . .	2,5	"
Wasserstoff.	3,8	"

Derselbe nimmt an, daß der Wasserstoff bei der Erstarrung der Mutterlaugensalze durch Zersetzung vorhandenen Eisenchlorür-Chlorkaliums mit Wasser entstanden sei: $6 FeCl_2 + 3 H_2O = 2 Fe_2Cl_6 + Fe_2O_3 + 6 H$.

Das Eisenchlorür-Chlorkalium, Douglasit ($2 KCl, FeCl_2 + 2 H_2O$), welches nach Berzelius monokline Krystalle bildet und sich aus der Lösung beider Chlormetalle abscheidet, wurde von ihm in einem grobkörnigen Gemenge von Steinsalz mit 59 Proc. Chlorkalium nachgewiesen, welches im Douglashaller Salzthon vorkam und in dem Ochsenius früher schon 3,5 Proz. Eisenchlorür aufgefunden hatte.

Precht zeigte, daß auch im Boracit, sowie im Tachhydrit variable Mengen von Eisenchlorür und Eisenchlorid vorhanden sind, während im Carnallit, davon herstammend, nur noch Eisenoxyd übrig ist, dessen Menge, nach obiger Formel in Rechnung gezogen, zur Erklärung der bedeutenden Quantitäten Gase mehr als hinreichend sein würde. Hierauf bezüglich siehe meine Erklärung S. 24.

Region des Salzthons.

Den Kalisalzen und dem unteren Salzflöz als Decke aufliegend, schwankt derselbe in Mächtigkeit zwischen 6 und 10 m.

---

[1]) Ber. d. D. chem. Ges. 12, 557 u. 13, 2326.

Durchweg von Bitumen grau bis schwarz gefärbt, ist er in der Mitte und zwar auf die Hälfte seiner gesammten Mächtigkeit, milde und leicht zertheilbar, während die oberste und unterste Schicht zum äußerst harten Gemenge verwachsen sind.

Nach den Untersuchungen von Precht[1] besteht die unterste, etwa 2 m mächtige Schicht aus 50 bis 60 Proc. Calciumsulfat, neben einer größeren Quantität Thon und je 6 Proc. in verdünnter Salzsäure löslicher Thonerde und Magnesia.

Ein Durchschnittsmuster der mittleren Schicht enthielt:

7,29 Thle. in Wasser lösl.	Chlornatrium	2,03 Proc.
	Chlorkalium	0,81 "
	Chlormagnesium	4,45 "
33,77 Thle. in kochender verdünnter Salzsäure löslich	Eisenoxydul	1,55 "
	Eisenoxyd	0,83 "
	Magnesiumcarbonat	3,55 "
	Magnesiumhydrat	6,90 "
	Thonerdehydrat (Al_2O_3, $3\,H_2O$)	18,67 "
	Calciumsulfat	2,27 "
43,66 Thle. in kochender verd. Salzs. unlöslich	Kali und Natron	3,88 "
	Thonerde	6,90 "
	Eisenoxyd	0,41 "
	Kieselerde	32,47 "
	Wasser und organische Substanz	15,28 "

Die oberste Schicht war fast frei von Calciumsulfat und bestand aus einem innigen Gemenge von Thon mit 40 bis 50 Proc. Magnesiumcarbonat, dem das letztere nur durch Kochen mit starker Säure entzogen werden konnte.

Precht vermuthet, daß das in verdünnter Salzsäure lösliche Thonerde- und Magnesiahydrat durch Fällung aus Meereslauge entstanden sei und vielleicht eine durch Kalilauge nicht zersetzbare Verbindung darstelle; auch verwundert ihn die hohe Quantität unlöslicher Kieselerde.

Meine eigene Ansicht gegenüber den vorstehenden Erklärungen folgt S. 24.

Die Douglashaller Schächte trafen den Salzthon in Folge seiner Aufrichtung sehr mächtig an, mitten in demselben aber mehrere besondere Vorkommnisse[2].

Zunächst war er in Mächtigkeit mehrerer Meter mit zwei Arten Pseudomorphosen theilweise dicht durchsetzt.

Nach oben traten zwischen 2 und 5 mm große, scheinbar regelmäßige, weißliche Rhomboëder (Parallelepipede) auf, deren Neigungswinkel zwischen 72 und 117° variirten; darunter aber röthlich gefärbte, verdrückte Hexaëder mit durch das Octaëder abgestumpften Ecken von 2 bis 7 cm größtem Durchmesser.

Beides sind Ausfüllungspseudomorphosen[3], deren Inhalt aus Steinsalz besteht, welches bei den größeren körnig und durch Eisenglimmertrümmerchen roth

---

1) Chem. Ztg. 1882, Nr. 11.

2) Ochsenius, Die Bildung der Salzlager S. 84.

3) Geol. Zeitschr. 25, 552. Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 42, 96, und Schles. Jahresber. 12. Nov. 1873.

gefärbt erscheint, bei den kleinen spätig und den Wandflächen conform abgesetzt ist, öfters aber auch durch Gyps und Anhydrit vertreten wird.

Die nach außen rauhe, nach innen oft zu schönen Krystallen ausgewachsene Hüllsubstanz besteht zumeist aus Quarz und beträgt bei den Rhomboëderchen bis zu 50 Proz. des Gesammtgewichtes, bei den scheinbaren Dihexaëdern nur wenige Procent desselben.

Ihrer Entstehung nach leitet Zepharovich die letzteren von Sylvinkrystallen ab, Weiß die Rhomboëderchen von kleinen Steinsalzwürfeln, wie dergleichen porphyrartig in den Salzthon eingestreut, öfters vorkommen.

Eisenrahm, in dünnen Schichten angehäuft, und faserig abgesondertes, bald weißes, bald gelbes oder grünliches Steinsalz, sowie kleinere Mengen Sylvin durchsetzen von hier ab den Salzthon. Hier fanden sich auch die rundlichen Einlagerungen von Sylvin und Steinsalz mit Einschlüssen von Douglasit unter Form kleiner grüner Körner.

In einem der Schächte kam hierunter, 1 m mächtig, derber Glauberit ($Na_2SO_4, CaSO_4$) mit Anhydrit und Steinsalz verwachsen vor und unterliegendes, roth gefärbtes Steinsalz bildete dann den Uebergang zu den Kalisalzen.

Diese eben beschriebenen, früher nur schwierig zu erklärenden Vorkommnisse, scheinen mir heute, wo es klar geworden, daß die Carnallitschichten unter Knickung hier senkrecht in die Höhe geschoben wurden, sehr leicht zu deuten.

Ein der Carnallitregion angehöriges Stück wurde hier in den Salzthon hineingedrückt, dann aber durch wiederholt zugesickertes Wasser nach Art des Hartsalzes in seine Bestandtheile zerlegt und diese fernerhin weiter umgesetzt.

Im Thone abgeschiedene größere Krystalle von Sylvin und kleine Würfelchen von Steinsalz wurden wieder in Lösung geführt, wobei ihre Matrix erhalten blieb und durch Absatz krystallisirten Quarzes verkieselte.

Als dann später concentrirte Salzlösung zutrat, behinderte die dickere Hülle der kleinen Würfel den für Bildung der Krystalle nöthigen Austausch der Flüssigkeit, so daß durch die verlangsamte Krystallisation nur spätiges Steinsalz sich abschied, während die raschere Krystallisation in den dihexaëderartigen Formen ein körniges, durch Miteindringen zahlreicher Eisenglimmersplitterchen stärker gefärbtes Product ergab.

Bei dem lang andauernden Nachschub der aufgerichteten Schichten war gerade der Salzthon geeignet für derartige Umwandlungen, weil er nicht allein die Verschiebung der hohlen Matrix ohne Zertrümmerung ermöglichte, sondern auch bald einzelne Theile einhüllen, bald sie dem wiederholten Einfluß des Wassers zugänglich machen konnte. So hinterblieb dem Carnallit entstammender Eisenglimmer in dünnen Schichten, wie durch ein Filter abgetrennt; Anhydrit ging in Fasergyps über, an dessen Stelle später Kochsalz in gleicher Form abgesondert wurde, und durch Zusammenkommen von Steinsalz, Bittersalz und Gyps in geeigneten Verhältnissen entstand Glauberit.

Der hier nachweisbare Absatz krystallisirten Quarzes läßt die Folgerung zu, daß die im Salzthon vorkommenden, bis zu mikroskopischer Kleinheit herabgehenden und durch Schlämmen leicht zu gewinnenden Bergkrystalle ebenfalls erst bei dessen Berührung mit der Mutterlauge entstanden sind.

Zur Erklärung des gleichzeitigen Auftretens freier Magnesia und Thonerde nehme ich daher an, daß in dem ursprünglichen Thonschlamm vorhandenes Kalk-Thonerdesilicat der Art zerlegt wurde, daß die Kieselerde beim Freiwerden in die unlösliche krystallisirte Form überging. Chlormagnesium gab dabei mit dem Kalksilicat Chlorcalcium und freie Magnesia; das Chlorcalcium zersetzte aber das Thonerdesilicat, wobei in Gegenwart der Magnesia Thonerde frei werden mußte, da etwa als Gegenproduct entstandenes Kalksilicat bei dem großen Ueberschuß des Chlormagnesiums ebenfalls wieder zerlegt worden wäre.

In ähnlicher Weise wurde auch vorhandenes Eisensilicat zersetzt, indem sich zunächst wohl Ferrochlorid bildete, welches durch Einwirkung der vorhandenen organischen Substanzen eine Zeit lang bestehen blieb, dann aber unter Abgabe seines Chlors an die Magnesia allmälig in Eisenoxyd überging.

Wie die Kieselerde trat auch dieses in der krystallinischen Form des Eisenglimmers auf und die Thonerde verlor durch eine ähnliche Umwandlung ihre Löslichkeit gegen Kalilauge.

Kleine Mengen Thon, die während des Carnallitabsatzes eingeschwemmt wurden, konnten so ohne Zwischenkunft des Douglasits Veranlassung zum Entstehen des im Carnallit vorhandenen Eisenglimmers geben und dessen sporadisches Auftreten erklärt sich aus der Anwesenheit oder dem Fehlen von Thon, ebenso wie der in jenem Gemenge von Sylvin und Steinsalz wirklich aufgefundene Douglasit, gerade hier an dem Herde der Silicatzersetzung, die günstigsten Bedingungen für seine Bildung finden mußte.

Aber auch die Gegenwart des Ferro- und Ferrichlorids im Tachhydrit und der Eisenverbindungen im Boracit ergiebt sich hier von selbst, weil die Umsetzungsproducte des immer auch eisenhaltigen Thons und des Chlormagnesiums für das Entstehen beider Mineralien wichtige Factoren abgaben.

Für den zumeist erst nachträglich eingeführten Tachhydrit brachten die vom Salzthon herkommenden Tagewasser die Producte jener Zersetzungen mit; wie später gezeigt werden wird, war aber auch der Staßfurtit das häufige Ziel solcher nachträglich eingeführter Lösungen und so gelangten die stärkeren Antheile Eisen in denselben, die er ja vorzugsweise in den an den Salzthon anstoßenden Schichten und hier wieder oft nur rindenförmig aufweist.

Die Anhydritdecke.

Der über dem Salzthon lagernde Anhydrit ist steinhart, oft von concentrisch strahligem Gefüge und von grauer, bläulich schimmernder Farbe. Namentlich nach oben hin, wo er bald zu einer geringeren, bald zu einer größeren Tiefe in Gyps umgewandelt erscheint, kommt er mehr von körnigem oder gleichmäßig mattem, oft roth und weiß marmorirtem Ansehen vor, seinen vollkommenen Uebergang in Gyps durch mehr klare, durchscheinende Beschaffenheit kundgebend.

Während alle übrigen Gebirgsglieder der Staßfurter Formation eine sehr gleichmäßige Entwickelung zeigen, erscheint der Anhydrit nur nach seinem

Liegenden mit glatter Oberfläche, hingegen ist er nach dem Hangenden zu einer Reihe von wellenförmigen Verdickungen entwickelt, welche von Südwesten nach Nordosten verlaufen, soweit die Aufschlüsse von Neustaßfurt dies erkennen lassen. Seine hierdurch stark beeinflußte Mächtigkeit schwankt zwischen 40 und 90 m. Das überliegende jüngere Steinsalz, dessen Schichten die so gebildeten Wellenthäler erfüllen, wird im Hangenden wieder durch eine ebene Fläche abgeschlossen, daher compensirt sich seine eigene Mächtigkeit mit der des Anhydrits und variirt zwischen 40 und 120 m.

Region des oberen Steinsalzes.

Dieses obere Steinsalzflöz charakterisirt sich gegenüber dem durchweg spätigen Steinsalz des unteren Lagers sehr scharf durch seine größere Reinheit, die im Durchschnitt 97,5 bis 98 Proc. erreicht, durch sein grobkörniges Gefüge, sowie durch den Mangel regelmäßig zwischengelagerter Anhydritschnüre. Siehe das Profil Taf. II, Fig. 5.

Die obere Hälfte desselben ist durch amorphes Eisenoxyd meist gleichmäßig röthlich gefärbt und enthält, einzeln vorkommend, regellose Einlagerungen von Anhydrit und Thon.

Hierunter tritt aber eine bis zu 25 und 30 m mächtige Schicht meist reinweißen, durchsichtigen und anhydritfreien Krystallsalzes auf, welches nach unten wieder durch eine geringe Lage grauen und röthlichen Salzes, hier und da mit Anhydritbeimengungen, abschließt.

Gerade in der unteren fast farblosen oder wenig gefärbten Hälfte sind noch Jahresabsätze durch trübe, gelblich gefärbte Bänder erkennbar, die etwas organische Substanz, sowie die Elemente des Polyhalits aufweisen.

Die Proportion der hierdurch bedingten Verunreinigung erreicht jedoch kaum 2 Proc.; vielfach beträgt dieselbe noch nicht $^1/_2$ Proc.

Daß der Polyhalit hier nicht einem directen Absatz aus Meereswasser entstammt, dafür zeugen mehrere bedeutende nesterförmige Einlagerungen desselben, die sich im Neustaßfurter Werke und im Achenbachschacht fanden.

Weiter kommt dort auch in Nestern, von denen namentlich das eine 30 000 bis 40 000 kg Substanz enthielt, ein neues Mineral, Krugit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $4CaSO_4 + 2H_2O$) in derber Form vor, welches seiner Zusammensetzung nach einem Gemenge von 3 Thln. Polyhalit mit 1 Thle. Anhydrit ähnelt und wie der dortige Polyhalit meist grau oder gelblich gefärbt ist.

Als Bestätigung dieses von mir bereits 1881 (Arch. d. Pharm. 219, 2. Heft) angenommenen Ursprungs fand Staute nach mündlichen Mittheilungen in einer Linse des Minerals Uebergänge bis zu einem Salz mit 12 Mol. Calciumsulfat.

Mineralogische Betrachtung der Salzvorkommnisse.

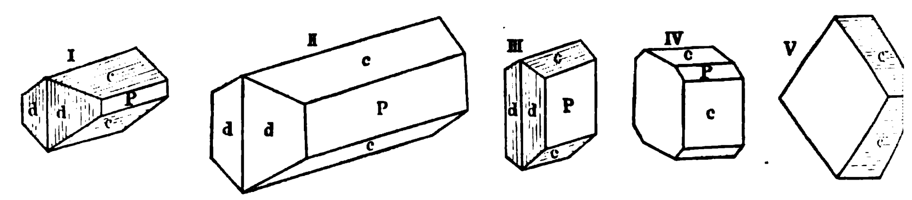
Anhydrit.

$$CaO\,SO^3\ ^{1)} = CaSO_4 = \begin{cases} CaO & 56 = 41{,}18 \text{ Proc.} \\ SO_3 & 80 = 58{,}82 \ \ \text{"} \\ & \overline{136} \quad \overline{100{,}00} \end{cases}$$

Aus dem Gyps ($CaSO_4 + 2H_2O$) entstanden, tritt er theils in Krystallen, theils derb und dann meist concentrisch-strahlig auf, findet sich öfters aber auch als dichter oder krystallisirter Gyps rückgebildet vor.

Die Anhydritkrystalle gehören dem rhombischen System an und sind meist in Form kurzer Säulen (I und II), seltener tafelförmig (III) entwickelt; sie kommen von mikroskopischer Kleinheit bis zur Länge von 5 bis 7 cm vor. Siehe Fig. 9, I bis V.

Fig. 9.



Die größeren Krystalle findet man gewöhnlich nur in Bruchstücken (IV u. V) und dieselben sind oft zonenweise, seltener durch die ganze Masse hellviolett gefärbt. Analog dem blauen Steinsalz verschwindet diese Färbung beim Glühen.

Das specifische Gewicht des derben Anhydrits beginnt mit 2,8 und erreicht einzeln mit 2,9 bis 3 dasjenige der Krystalle.

Härte 3 bis 3,5.

In Wasser ist er erst nach dem Uebergange in Gyps löslich; leichter löst ihn Salzsäure.

---

[1]) Die in liegender Schrift angegebenen Formeln enthalten die sogenannten älteren Atomgewichte ($O = 8$, $S = 16$, $Ca = 20$).

Steinsalz.

$$NaCl = \begin{cases} Na = 23 = 39{,}34 \text{ Proc.} \\ Cl = 35{,}46 = 60{,}66 \text{ „} \end{cases}$$
$$58{,}46 \quad 100{,}00$$

	1.	2.	3.	4.
Chlornatrium	97,55 Proc.	91,13 Proc.	99,522 Proc.	98,020 Proc.
Chlormagnesium . . .	— „	0,97 „	— „	0,138 „
Natriumsulfat	0,43 „	— „	— „	— „
Kaliumsulfat	— „	1,42 „	0,120 „	0,305 „
Magnesiumsulfat . .	0,23 „	0,69 „	0,185 „	0,237 „
Calciumsulfat	1,49 „	5,44 „	0,087 „	0,888 „
Wasser	0,30 „	0,35 „	0,086 „	0,412 „
	100,00	100,00	100,000	100,000

1. Reines durchsichtiges Steinsalz von Staßfurt nach Rammelsberg.
2. Trübes Steinsalz aus der Polyhalitregion unterhalb eines Jahresringes nach Pfeiffer.
3. Steinsalz ausgesucht } aus dem oberen Steinsalzflöz nach Precht
4. do. mittlere Qualität } (beides körnig).

Die reineren Varietäten sind durchsichtig und glasglänzend, meist spätig von sehr vollkommen hexaëdrischer Spaltbarkeit.

Krystallform tesseral. In Drusen und Klüften kommt es namentlich in der Carnallitformation in Würfeln und Octaëdern[1]), oder Combinationen beider vor. Das sogenannte Pyramidensalz soll durch Abwaschen der freigelegenen Würfelkanten entstanden sein. Auch verworren krystallinisch, körnig, stengelig und einzeln sogar faserig tritt es auf.

Gefärbt findet man es blau, durch Bitumen häufig grau und durch Verbindungen des Eisens einzeln roth, gelb oder grün.

Härte 2.

Spec. Gew. je nach dem Vorkommen von 2,1 bis 2,25.

Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser bei 0° C. 35,52 Thle.,
100 „ „ „ 109,7° C. 40,35 „

100 Thle. Wasser von $18^3/_4$° C. sollen 36,14 Thle. lösen.

Beim blaugefärbten Steinsalz verschwindet diese Farbe sowohl durch Feinreiben, wie durch Auflösen oder Glühen bis über 300° C. Die Erklärung für dieses Auftreten ist noch mangelhaft. Rose[2]) fand darin einen geringen

---

[1]) Die Gegenwart von Phosphorsäure, die man für die Bildung von Oktaëdern beim Kochsalz für nöthig hält, ist in dem Staßfurtit constatirt worden. Siehe S. 41. Die Oktaëder von 1 bis 2 cm Durchmesser finden sich im Carnallit eingewachsen, aus dem sie durch Waschen mit gesättigter Steinsalzlösung freigelegt werden können, zeigen aber meist nur unebene Flächen.

[2]) Geol. Ztschr. 14, 4.

Gehalt von Natriumsulfat, der aber auch in farblosem Steinsalz vorkommt; Bischof und Andere schreiben die Färbung dem Einfluß von Kohlenwasserstoffen zu; Kenngott[1]) will dieselbe von organischen Stoffen ableiten und findet beim blauen Hallstadter Steinsalz nach dem Glühen 0,212 Gewichtsverlust. Precht und Wittjen[2]) versuchten vergeblich den Farbstoff durch Behandeln mit Aether oder Schwefelkohlenstoff zu fixiren; ebenso widerstand er dem Ueberleiten von Chlor bei gewöhnlicher Temperatur und bei 100° C., woraus sie Johnson's Ansicht, die Farbe rühre von Natriumsubchlorid her, sowie die von Ochsenius, daß die Gegenwart von Schwefel sie hervorrufe, als widerlegt annehmen.

Sie schreiben die Färbung dem Vorhandensein dünner, parallelwandiger Hohlräume mit Gaseinschlüssen zu, welche die einfallenden Lichtstrahlen in modificirter Weise brechen und nur die blauen reflectiren.

Als scheinbare Bestätigung finden sie das specifische Gewicht des blauen Steinsalzes zu 2,141, dasjenige des farblosen zu 2,143.

Die scharfumgrenzten blauen Tupfen in den Polyhalitschnüren sowie die öfteren Beziehungen zu Sulfaten bleiben immer noch beachtenswerth, dies um so mehr, da auch im ungefärbten Steinsalz Gasporen sehr häufig sind und ich Splitterchen blauen Steinsalzes fand, die unter dem Mikroskop wohl noch die blaue Färbung, aber keine Gasporen erkennen ließen.

Sorby[3]) zeigte 1858, daß in den aus einer Lösung krystallisirenden Salzen feine Theile der Flüssigkeit mit eingeschlossen werden, die, wenn die Lösung warm war, durch die nachträgliche Contraction von einer Luftblase (Libelle) begleitet sind.

Im natürlichen Steinsalz finden sich hier und da dergleichen Einschlüsse, die bereits dem unbewaffneten Auge erkennbar sind, in größerer Anzahl aber solche, die erst unter dem Mikroskop sichtbar werden; auch überwiegen bei weitem die Einschlüsse von Gas (Gasporen).

Die Flüssigkeit ist nicht immer von einer Libelle begleitet und dann erscheinen die Contouren der immer rechtwinkeligen Hohlräume sehr zart; auch bei kleinen Libellen ist dies noch der Fall. Libellen, die den größeren Theil des dann unregelmäßig umgrenzten Raumes erfüllen und Gasporen sind sehr dunkel contourirt.

Die relative Größe der Libelle variirt beim Steinsalz in hohem Grade; auch findet man stellenweise nur Gasporen, dann wieder fast ausschließlich Flüssigkeitseinschlüsse.

Von der Flüssigkeit umgeben kommen öfters auch kleine Würfel vor, oder ein Haufwerk zahlreicher Anhydritnadeln, die in der Form den makroskopischen Krystallen gleichgebildet sind. Die Flüssigkeitseinschlüsse geben die Ursache des Decrepitirens beim Erhitzen, die Gasporen die des Knistergeräusches beim Auflösen solchen Salzes ab.

---

1) Sitzungsber. d. Wien. Akad. 11.

2) Chem. Ztg. 1883, Nr. 54.

3) Quart. Journ. of geol. soc. 14, 455, siehe auch Zirkel, Die mikroskopische Beschaffenheit der Mineralien und Gesteine S. 41.

Kieserit.

$$MgOSO^3 + HO = MgSO_4 + H_2O = \begin{cases} MgSO_4 & 120 = 86{,}96 \text{ Proc.} \\ H_2O & \underline{\ \ 18 = 13{,}04\ \ "} \\ & 138 = 100{,}00 \end{cases}$$

Aus dem Staßfurter Bohrloche brachte man bereits Stücke eines harten weißen Minerals zu Tage, welches Chlornatrium und Magnesiumsulfat im Verhältniß von 10 Mol. des ersteren zu 1 Mol. des letzteren aufwies und den Namen Martinsit erhielt.

Nach dem Aufschließen des Lagers fand sich jedoch, daß man in Steinsalz eingewachsenen Kieserit gehabt hatte.

Derselbe erhielt seinen Namen durch E. Reichardt zu Ehren des Präsidenten der Leopoldinischen Akademie.

Die Schwierigkeit der Analyse besteht darin, daß der Kieserit immer mit anderen Mineralien verwachsen ist und begierig Wasser anzieht; so analysirte Reichardt ein Product, welches bereits Wasser aufgenommen hatte und ihm die Formel $MgSO_4 + 3H_2O$ ergab.

Rammelsberg stellte gelegentlich seiner Untersuchung des Tachhydrits zuerst dafür die richtige Formel auf, welche durch spätere Bestimmungen von Siewert, Leopold (Heintz), Reichardt, Precht und Wittjen[1]) bestätigt wurde. Bei dem vor der Bestimmung des Wassergehaltes zum Reinigen des Materials angewandten Waschen mit Wasser und raschem Abpressen mit Filtrirpapier hält das Product nach den Versuchen von Leopold bereits 6 Proc. oder darüber an überschüssigem Wasser zurück, welches jedoch beim Trocknen bei 100° C. zum größten Theile wieder weggeht.

Graham fand, daß Bittersalz bei diesem Grade noch etwa 2 Aequivalente Wasser = 23,08 Proc., zurückhält; erst beim Erhitzen zu 160° entsteht nach Bräuning einhydratiges Magnesiumsulfat.

Mit Wasser angerührt erhärtet der Kieserit unter auffälliger Erwärmung; Reichardt vermuthet, daß hierbei ein weiteres Molecül Wasser in chemische Verbindung trete. Nach Aufnahme von mehr Wasser tritt theilweise schon Bittersalzbildung auf; erst nach dem Uebergange in dieses geht die Lösung in Wasser vor sich, wobei 100 Thle. Wasser bei $18^3/_4$° C. 40,9 Proc. Kieserit aufnehmen.

Der Kieserit ertheilt der ihn umschließenden Salzmasse ein opakes, schmutzigweißes Ansehen; als unlösliche Beimengung tritt öfters Anhydrit in Krystallen auf, in Leopoldshall kam auch durch Eisenglimmer röthlich gefärbter Kieserit vor.

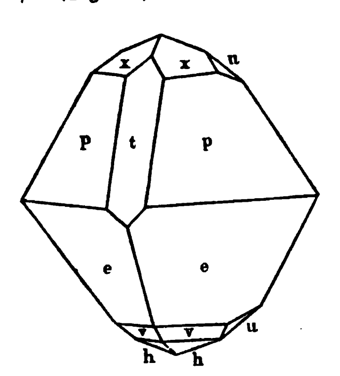
Unter dem Mikroskop erscheint er in rundlichen, wasserklaren, farblosen Körnern, die nur durch einzelne scharfe Kanten und Flächen auf Krystalle hindeuten. In größeren krystallartigen Körnern von 0,3 bis 0,5 mm Durchmesser fand Precht sehr reinen Kieserit in einer Spalte des oberen Steinsalzflözes. Derselbe erhärtete mit Wasser nicht und löste sich auch langsamer darin.

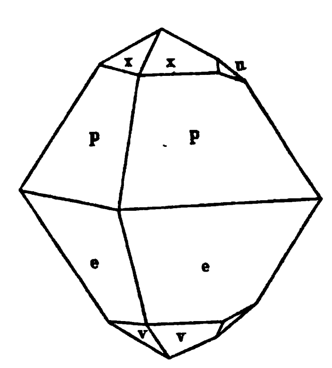
---

[1]) Ber. d. chem. Ges. 14, 2131. Diese Herren bewirkten durch Glühen mit Stärkemehl die Abscheidung der Magnesia in unlöslicher Form, während die vorhandenen Alkalien als Schwefelalkalien durch Wasser getrennt wurden.

Bei Hallstadt tritt derselbe in Krystallen auf, die nach Tschermak dem monoklinen System zugehören und gewöhnlich beistehende Combinationen aufweisen (Fig. 10).

Fig. 10.





Spec. Gew. 2,569; in Aggregaten bis 2,517 herabgehend.
Härte 3.

Polyhalit.

Reichardt[1]) erkannte das Staßfurter Vorkommen zuerst als den von Stromeyer nach seinen mehrfachen Bestandtheilen (πολύς viel, ἅλς Salz) benannten Polyhalit, nachdem er ihn vorher bei flüchtiger Betrachtung für Gyps gehalten hatte.

$$KOSO^3, MgOSO^3, 2CaOSO^3 + 2HO = K_2SO_4, MgSO_4, 2CaSO_4 + 2H_2O.$$

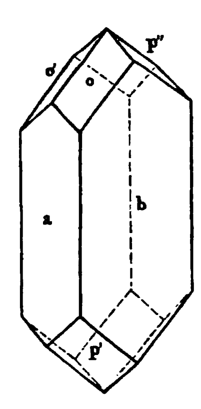
K_2SO_4	= 174,28	=	28,94 Proc.
$MgSO_4$	= 120	=	19,92 „
$2CaSO_4$	= 272	=	45,16 „
$2H_2O$	= 36	=	5,98 „
	602,28		100,00

	C. Reichardt.	F. Bischof.	F. Hammerbacher[2]). Durch den Verfasser umgerechnet.	
Kaliumsulfat . . .	26,224 Proc.	27,90 Proc.	27,650 Proc.	27,300 Proc.
Natriumsulfat . .	— „	— „	0,127 „	— „
Magnesiumsulfat .	20,557 „	19,76 „	19,923 „	20,184 „
Calciumsulfat . .	43,444 „	42,64 „	44,561 „	43,942 „
Wasser.	7,474 „	5,75 „	7,113 „	7,304 „
Chlornatrium . .	— „	3,46 „	0,623 „	— „
Chlormagnesium .	0,575 „	— „	— „	0,412 „
Magnesia	— „	— „	— „	0,031 „
Unlösliches . . .	— „	— „	0,016 „	0,010 „
	98,274	99,51	100,013	99,183

[1]) Arch. d. Pharm. 159, 204. N. Jahrb. f. Min. 1866, S. 321.
[2]) Liebig's Annal. 176 (1875). Inauguraldissert. Erlangen 1875.

Der Polyhalit tritt in der Polyhalitregion als opake Masse von heller oder dunkler grauer Färbung auf; in Leopoldshall kam er auch weiß und feinkörnig wie Zucker, als von schwarzgrauer Rinde umgebene Knollen vor, die mir den Eindruck machen, als ob sie dem Einfluß zugedrungenen Wassers ausgesetzt gewesen wären, welches die Polyhalitschicht vom Steinsalz abgelöst und dann bei der weiteren Bewegung der Schichten, als deren Resultat in Leopoldshall eine flache Specialmulde (siehe Taf. II, Fig. 4) auftritt, stückweise zwischen den Steinsalzbänken aufgerollt hätte.

Fig. 11.



Der Polyhalit gehört dem rhombischen System an; in größeren Krystallen mit monoklinem Formentypus fand man ihn in Hallstadt; deren Abbildung nach Tschermak Fig. 11.

Der nesterförmig im oberen Steinsalzlager vorkommende Polyhalit trat als festes, derbes Gestein von krystallinischem Bruche auf. Nachstehend folgen Analysen desselben, die von Precht angestellt und von mir früher veröffentlicht wurden[1]).

	1.	2.	3.
Kaliumsulfat . . .	28,60 Proc.	28,55 Proc.	26,14 Proc.
Magnesiumsulfat . .	19,67 „	19,58 „	18,88 „
Calciumsulfat . . .	45,04 „	45,12 „	49,43 „
Wasser	6,04 „	5,82 „	5,13 „
Chlornatrium . . .	0,65 „	0,93 „	0,22 „
Schwefelkies . . .	— „	— „	0,20 „
	100,00	100,00	100,00

Das Muster 1. war dem Achenbachschacht entnommen, 2. und 3. stammten aus Neustaßfurt. Verschieden von den beiden anderen fand sich 3. in der Nähe von Spalten und Klüften im Steinsalz. Ohne krystallinischen Bruch, hatte es bei vollkommen weißer Farbe mehr erdiges Ansehen und war von mikroskopisch kleinen Schwefelkieskrystallen durchsetzt.

Precht sieht dieses als ein secundäres Product an; vielleicht ist es auch nur der Einwirkung des Wassers ausgesetzt gewesen, wie ich das für das Leopoldshaller Product angenommen habe, und hat so Antheile seiner löslicheren Bestandtheile verloren.

Spec. Gew. des Polyhalits in Krystallen 2,8; aus der Polyhalitregion 2,72 bis 2,77; aus dem oberen Steinsalz 2,784; des Musters 3. = 2,54.

Härte 3,5, bei dem Muster 3. = 2,5.

Der Polyhalit löst sich nur nach seiner Zersetzung vollständig auf, wobei ihm zunächst das Magnesiumsulfat mit geringen Antheilen des Kaliumsulfats und spurweise Calciumsulfat entzogen wird, beim fortgesetzten Ablaugen aber Gyps hinterbleibt.

[1]) Arch. d. Pharm. 219, 2. Heft, 1881.

Bei Anwendung ungenügenden Wassers erhielt man beispielsweise einen Rückstand, der aus 4 Mischungsgew. Magnesiumsulfat, 6 Mischungsgew. Kaliumsulfat und 13 Mischungsgew. Calciumsulfat bestand.

Der Verwandtschaft des Polyhalits verdankt der Syngenit (συγγενής verwandt) den Namen. $K_2SO_4, CaSO_4 + 2H_2O$.

In Kalusz entdeckte man in Drusen zwischen würfelförmigem Sylvin ein gypsähnliches Mineral in langen, schmalen Täfelchen, welches seines monoklinen Habitus halber von Rumpf Kaluszit genannt wurde, von Tschermak aber übereinstimmend mit Zepharovich durch die Polarisation als rhombisch erkannt und somit dem Syngenit zugehörig gefunden wurde, mit dem es auch in der Zusammensetzung übereinkam.

Krugit.

$$KOSO^3, MgOSO^3, 4CaOSO^3 + 2HO = K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4 + 2H_2O.$$

K_2SO_4	=	174,28	=	19,93 Proc.
$MgSO_4$	=	120	=	13,73 „
$4CaSO_4$	=	544	=	62,22 „
$2H_2O$	=	36	=	4,12 „
		874,28		100,00

Von Precht untersucht und nach Oberberghauptmann Krug v. Nidda benannt, erwies sich derselbe durch seinen krystallinischen Bruch, sowie durch die Untersuchung im polarisirten Lichte als einfaches Mineral.

Zusammensetzung nach Precht[1]):

	gefundene		berechnete
Kaliumsulfat . . .	18,60 Proc.	17,81 Proc.	19,90 Proc.
Magnesiumsulfat . .	13,71 „	13,34 „	13,74 „
Calciumsulfat . . .	63,15 „	63,85 „	62,24 „
Wasser	4,16 „	4,20 „	4,12 „
Chlornatrium . . .	0,38 „	0,80 „	
	100,00	100,00	

Spec. Gew. 2,801.
Härte 3,5.

Mit heißem Wasser behandelt gehen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat in Lösung und Gyps hinterbleibt; bei Anwendung von wenig kaltem Wasser wird zunächst nur Magnesiumsulfat abgetrennt und es hinterbleibt nach Precht Gyps und Syngenit (K_2SO_4, $CaSO_4 + 2H_2O$).

1) Wochenschr. d. Ver. d. Ing. 1880, S. 370. Ber. d. D. chem. Ges., Jahrg. 14, Heft 15 (1881), siehe auch Arch. d. Pharm. 219, 2. Heft.

Carnallit.

$$KCl, 2MgCl + 12HO = KCl, MgCl_2 + 6H_2O$$

KCl	=	74,60	=	26,88 Proc.
$MgCl_2$	=	94,92	=	34,20 „
$6H_2O$	=	108	=	38,92 „
		277,52		100,00

Derselbe wurde zuerst von H. Rose[1]) als das bereits künstlich von Liebig aus Salinenmutterlauge und von Marcel aus Meerwassermutterlauge erhaltene Doppelchlorid des Kaliums und Magnesiums erkannt und zu Ehren des Berghauptmanns v. Carnall benannt.

	1. H. Rose.	2. v. Oesten.	3[2]). Siewert.
Chlorkalium	24,27 Proc.	24,27 Proc.	27,41 Proc.
Chlormagnesium	31,46 „	30,51 „	36,03 „
Wasser (als Verlust bei 1. u. 2.)	35,57 „	36,26 „	36,33 „
Chlornatrium	5,10 „	4,55 „	0,23 „
Chlorcalcium	2,62 „	3,01 „	— „
Calciumsulfat	0,84 „	1,26 „	1,14 „
Eisenoxyd	0,14 „	0,14 „	— „
	100,00	100,00	101,14

Siewert hatte sehr reinen, milchweißen Carnallit.

Hammerbacher[3]) fand in:

	rothem Carnallit,		weißem,	grauem,	Berechnete Zusammens.
Magnesium	8,979 Proc.	9,149 Proc.	8,979 Proc.	8,023 Proc.	8,643 Proc.
Kalium	13,432 „	13,347 „	12,325 „	11,039 „	14,152 „
Chlor	36,958 „	36,829 „	36,012 „	36,200 „	38,351 „
Wasser	39,659 „	40,017 „	39,042 „	38,213 „	38,898 „
Natrium	— „	— „	— „	1,304 „	
Calcium	— „	— „	1,314 „	1,735 „	
Schwefelsäure	— „	— „	2,428 „	3,203 „	
Eisenglimmer	0,134 „	0,149 „	— „	— „	
Unlösliches	— „	— „	— „	1,035 „	
	99,162	99,491	100,000	100,752	100,044.

Derselbe bestimmte das Wasser nach Art der Elementaranalyse mittelst eines Chlorcalciumrohres und vorgelegtem, erhitztem Kupferdraht.

---

1) Pogg. Ann. 98, 161.

2) Zeitschr. d. ges. Naturw. 11, 348.

3) Inauguraldissert. Erlangen 1875.

Von fettglänzendem Ansehen und muscheligem Bruch ist der Carnallit durch Einlagerung von Eisenglimmer meist rosa bis dunkelroth oder durch Bitumen grau bis schwarz gefärbt, kommt aber auch ganz wasserklar, oder durch Kieserit-einschluß weiß und von opaker Beschaffenheit vor.

Mit großer Begierde zieht er Wasser an, wobei er durch Ausscheidung von Chlorkalium in mikroskopischen Krystallen ein trübes Ansehen gewinnt und Chlormagnesiumlösung abtropfen läßt.

Unter dem Mikroskop beobachtete ich in heißen Julitagen[1]), wie beim Zerfließen des Carnallits im Schatten sofort in schönster Ausbildung die Würfelchen des Chlorkaliums in großer Anzahl ins Gesichtsfeld traten, von der Sonne beschienen aber der Tropfen eben so rasch wieder in langen Linien angereiht zu den rundlich abgestumpften Formen des Carnallits krystallisirte (siehe Fig. 12). Krystallsystem rhombisch.

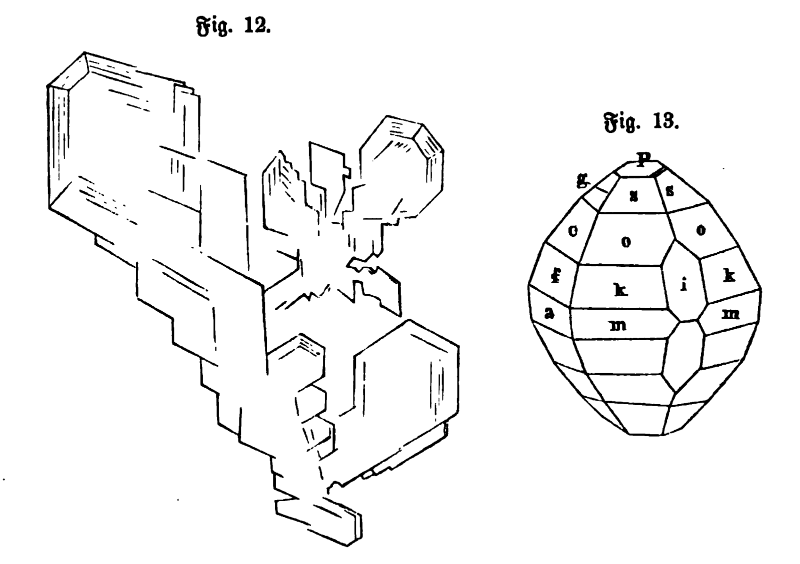


Fig. 12.

Fig. 13.

Die aus heißer Lösung überschüssigen Chlormagnesiums erzeugten Krystalle haben das Ansehen hexagonaler Combinationen, indem die Pyramide mit dem entsprechenden Brachiodoma im Gleichgewicht ausgebildet ist. Sie sind optisch zweiachsig.

Aus in der Grube abtröpfelnden Laugen bilden sich oft bis Taubeneigröße anwachsende, rundliche Formen (Fig. 13).

Bisweilen findet man Stücke reinen, weißen Carnallits, die sich gänzlich in wenigflächige Krystalle von ähnlichem Habitus zerlegen lassen.

Spec. Gew. nach Rose und Reichardt 1,60, bei unreinen Sorten etwas höher.

---

1) Arch. d. Pharm. 8, 4. Heft (1877).

Hammerbacher fand für den weißen 1,61, für den rothen und grauen 1,612.

Härte geringer als 2.

100 Thle. Wasser sollen nach Bischof bei $18^3/_4{}^0$ C. 64,5 Thle. Carnallit lösen.

Beim Lösen in Wasser, sowie beim Verdampfen einer wässerigen Lösung scheidet sich Chlorkalium ab, in gleicher Weise wirkt Weingeist auf denselben.

Unter ätherischem Oel dargestellte Dünnschliffe zeigen die Täfelchen des Eisenglimmers und die Reihe der Seite 19 erwähnten mikroskopischen Einschlüsse, die man bequemer als Löserückstand abtrennen kann.

Aehnlich wie beim Steinsalz kommen auch hier, sowie bei den übrigen Mineralien öfters Gasporen und Flüssigkeitseinschlüsse vor.

Tachhydrit.

Rammelsberg untersuchte ihn zuerst [1]) und benannte ihn nach seiner Zerfließlichkeit (ταχύς rasch, ὕδωρ Wasser).

$$CaCl, 2MgCl + 12HO = CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$$

$CaCl_2$	= 110,92	=	21,46	Proc.
$2MgCl_2$	= 189,84	=	36,74	„
$12H_2O$	= 216	=	41,80	„
	516,76		100,00	

	Gefundene Zusammensetzung			Berechnete
	Rammelsberg	Hammerbacher [2])		Zusammensetzung
Calcium	7,46 Proc.	7,302 Proc.	7,013 Proc.	7,737 Proc.
Magnesium . . .	9,51 „	10,021 „	9,924 „	9,286 „
Chlor	40,34 „	40,934 „	40,763 „	41,199 „
Wasser	42,69 „	42,327 „	42,669 „	41,779 „
	100,00	100,584	100,369	100,001

Seine Farbe ist gelb, von Ansehen des Wachses bis zum dunkelsten Colophonium, bald klar, durchscheinend, bald durch Einschlüsse anderer Mineralien opak.

Meist bildet er scharf abgegrenzte Einlagen zwischen anderen Mineralien, als ob er nachträglich Spalten oder Sprünge ausgefüllt hätte. In Anhalt kam er auch in Form rundlicher Kugeln mit Anhydritmasse umlagert vor und ließ sich leicht nach den Formen eines wenig stumpfwinkeligen Rhomboeders spalten.

Des Cloizeaux bestimmte ihn auf optischem Wege als dem rhomboëdrischen System angehörig.

Er ist optisch einachsig und nach zwei Richtungen spaltbar.

Spec. Gew. nach Bischof 1,671, Hammerbacher 1,654.

Beim Lösen erwärmt er das Wasser um 7 bis 8^0 C.

[1]) Pogg. Ann. 98, 261.

[2]) Inauguraldissert. Erlangen 1875.

100 Thle. Wasser nehmen auf nach Bischof bei $18^3/_4{}^0$ 160,3 Thle.
100 „ „ „ „ „ Hammerbacher bei 19^0 158,35 Thle.

Hammerbacher erhielt die gelbe Färbung im brenzlich riechenden Destillate desselben, ohne daß es ihm gelungen wäre, dieselbe hier abzuscheiden.

Demnach kann dieselbe nicht von dem geringen Gehalt an Ferro- und Ferrichlorid herrühren, den Precht im Tachhydrit auffand.

Ueber seine Bildung siehe Seite 64.

Die oben erwähnten Kugeln sind wohl in ähnlicher Weise entstanden, wie ich dies für die Polyhalitkugeln angab.

Boracit und Staßfurtit.

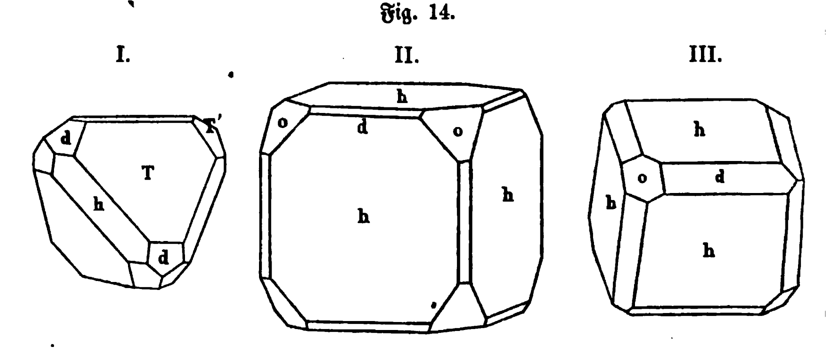
$$2(3\,MgO\,4\,BO^3),\ MgCl = 2\,Mg_3B_8O_{15},\ MgCl_2.$$

$$\left\{\begin{array}{rcrcl} 2\,Mg_3B_8O_{15} & = & 800 & = & 89{,}39\ \text{Proc.} \\ MgCl_2 & = & 94{,}92 & = & 10{,}61\ \text{„} \\ \hline & & 894{,}92 & & 100{,}00 \end{array}\right.$$

Darin sind enthalten: $8\,B_2O_3 = 560 = 62{,}575$ Proc.

Zum Unterschied von dem schon früher bekannten Boracit, der in mikroskopischen oder wenige Millimeter großen Krystallen, sowie in kleineren Aggregaten

Fig. 14.



solcher, ebenfalls in der Carnallitformation vorkommt, nannte Rose Staßfurtit, die Bröckchen oder Knollen bis zu Kopfgröße, welche zum ersten Male hier aufgefunden wurden und die Karsten aus dem Bohrloch zu Tage gebracht, als dem Boracit zugehörig bestimmt hatte. Scheinbar aus Aggregaten glänzender Prismen bestehend, zeigt das Mikroskop diese letzteren wieder aus unendlich dünnen Fäserchen zusammengesetzt. Dagegen gehören die meist schön ausgebildeten, glasglänzenden Boracitkrystalle dem tesseralen System mit tetraëdrischer Hemiëdrie an und treten meist als Würfel, Tetraëder und Rhombendodekaëder sowie Combinationen derselben auf (s. Fig. 14). Die Tetraëder sind meist schwach

grünlich gefärbt und reichen bis zu Erbsengröße heran, die anderen Formen bleiben in Größe sehr dahinter zurück.

Als kleine Knöllchen kommen auch Gruppen dieser Formen vor, die leichter aufzufinden sind und ebenso wie die Tetraëder zuerst von B. Schultze[1]) beschrieben wurden.

Die Feststellung der Formel für den Staßfurtit und Boracit gab zu langwierigen Controversen Veranlassung.

Bei der nicht sehr genauen Bestimmung der Borsäure hatte man dieselbe meist nur aus dem Verluste berechnet, dadurch aber eine etwa 7½ Proc. zu hohe Zahl dafür angenommen und dagegen einen ähnlich hohen Chlorgehalt übersehen.

H. Ludwig[2]) entdeckte den Chlorgehalt zuerst im Staßfurtit und davon weiter schließend auch im Boracit.

Rose und Heintz bestätigten bald darauf das Allgemeinvorkommen desselben in den Boraciten verschiedensten Ursprunges.

Weiter fand man aber einen sehr wechselnden Antheil von Wasser in diesen Producten, der im Boracit von Lüneburg, wo derselbe im Anhydrit eingeschlossen in größeren Krystallen vorkam, ½ bis 1 Proc. betrug, im Staßfurtit aber bis auf circa 2 Proc. anwuchs und Veranlassung wurde, daß man darauf hin dessen Formel zu:

$$2(3\,MgO\,4\,BO^3),\ MgCl + HO = 2\,Mg_3B_8O_{15},\ MgCl_2 + H_2O$$

aufgestellt hatte.

Da veröffentlichte F. Bischof, daß der Staßfurtit nach dem genügenden Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ebenfalls kein Wasser mehr enthalte.

Heintz und Siewert, gestützt auf ihre zahlreichen Analysen[3]), wollten dies nicht zugeben, weil sie, dem Unterschied im Dimorphismus viel weniger Werth beilegend, den Staßfurtit für einen wasserhaltigen Boracit erklärten.

Steinbeck[4]) wies jedoch durch sehr genaue Versuche des Glühens unter Zufügung von Bleioxyd nach, daß durch gutes Waschen von dem überschüssigen Chlormagnesiumhydrat befreiter und bei 110° C. getrockneter Staßfurtit nur noch 0,60 Proc. Wasser enthielt, welches erst über 120° und meist sogar erst zwischen 200 und 250° entwich, also wohl nur zwischen den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge entstammte.

Durch Wiederholung dieser Versuche erhielt Heintz[5]) ein Product, welches zwar unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet noch 1,32 Proc. Wasser, nach hinreichend langem Trocknen bei 110° aber nur noch 0,54 Proc. desselben aufwies.

Die weitere Analyse ergab ihm:

---

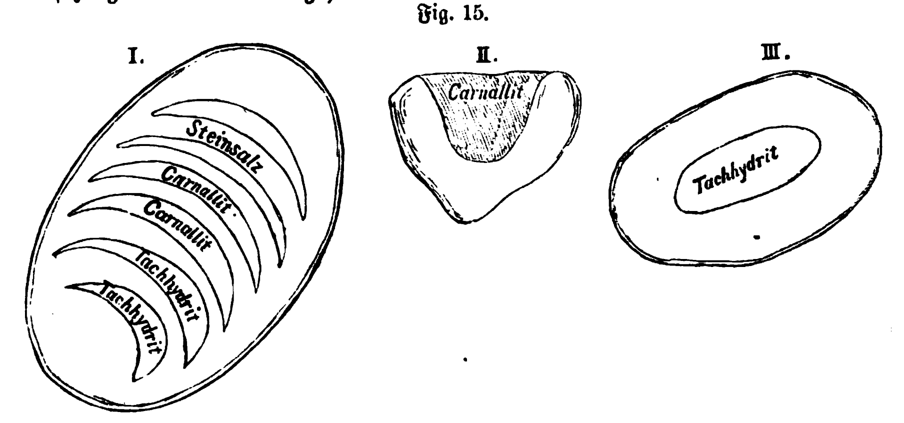
[1]) N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 844.
[2]) Arch. d. Pharm. 96, 126; 97, 150; 98, 129.
[3]) Zeitschr. d. ges. Naturw. 13, 105.
[4]) Pogg. Ann. 1865, 125, 68.
[5]) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 1865, 25, 104.

		Es fordert die berechnete Zusammensetzung bei:	
Chlormagnesium	11,05 Proc.	$1 MgCl_2 = 10{,}61$ Proc.	$1 MgCl_2 = 10{,}40$ Proc.
Magnesiumoxyd	26,27 „	$6 MgO = 26{,}82$ „	$6 MgO = 26{,}29$ „
Borsäure . . . . }	62,60 „	$8 B_2O_3 = 62{,}57$ „	$8 B_2O_3 = 61{,}34$ „
Wasser . . . . . }			$1 H_2O = 1{,}97$ „
Eisenoxyd	0,08 „		
	100,00	100,00	100,00

So kam er zum Schluß, daß also die Bestimmung der Magnesia mehr für die letztere, die Chlorbestimmung mehr für die erstere Formel spricht und daß die Verschiedenheit in der Krystallform allein den besonderen Namen rechtfertigt.

Der immer noch zu hohe Chlorgehalt und das rückständige Wasser, sowie das schwierige völlige Auswaschen des mechanisch eingeschlossen angenommenen Chlormagnesiumhydrats lassen mich vermuthen, daß der Staßfurtit als eine an diesem reichere Verbindung aus der gesättigten Chlormagnesiummutterlauge zur Abscheidung kam und erst bei Behandlung mit Wasser in die stabilere Zusammensetzung des Boracits übergeht.

Fig. 15.



Wo kleine Quantitäten desselben vorhanden waren, ging durch nachträgliche Verarmung im Carnallitlager selbst diese Umsetzung in krystallinischer Form vor sich. In der That wurde zuerst B. Schultze auf kleine Drusen aufmerksam, die aus einem Kern unveränderten Staßfurtits bestanden, dem sich zunächst mikroskopisch kleine, nach außen aber viel größere Boracitkrystalle anschlossen.

Daß aus der chlormagnesiumreichen Salpetermutterlauge ein Magnesiumborat mit 19,23 Proc. Chlorgehalt sich abschied, beobachtete C. Nöllner[1]); es erscheint daher überflüssig, nachträgliches Einströmen vulcanischer Dämpfe für seine Entstehung anzunehmen, wie F. Bischof dies verlangt[2]).

Namentlich glaubt derselbe hierdurch gewisse Vorkommnisse besser erklären zu können, die in Fig. 15, I bis III, im Durchschnitt dargestellt sind.

[1]) Polyt. Centralbl. 1866, S. 411.

[2]) Siehe auch Seite 42 über den kürzlich gefundenen Pinnoit.

Umgeben von Boracitsubstanz treten hier Mineralien, oft sogar mehrere neben einander auf. Scheinbar ist im Uebrigen die Boracitmasse ganz gleichförmig; höchstens läßt sie eine etwas härtere, äußerste Rindenschicht erkennen. Tritt jedoch zu derartigen Stücken Luft, wenn auch in beschränktem Maße hinzu, wie es beim Sprödewerden des Gummiverschlusses der Glasgefäße der Fall ist, so sieht man, wie von diesen Einschlüssen aus ein Netz feiner Spalten die Vermittelung nach außen übernommen hat und wie nun auch die Boracitmasse selbst hierdurch in schalenförmige oder mehr quadratische Theilstückchen zerfällt.

Ueber die Bildung dieser Einschlüsse siehe Seite 63 und 64.

Precht[1]) untersuchte vergleichsweise ausgewählte Stücke Staßfurtit aus dem Carnallit und aus dem Kainit, deren wesentlichster Unterschied darin bestand, daß letzterer in Wasser viel rascher erweichte; jedenfalls weil er schon bei der Bildung des Kainits während längerer Zeit dem Einfluß einer Salzlösung ausgesetzt war.

Er fand in Staßfurtit:

		aus Carnallit	aus Kainit
In wässerige Lösung gegangen	Chlormagnesium	5,09 Proc.	4,72 Proc.
	Magnesiumsulfat	— „	1,69 „
	Chlornatrium	0,86 „	0,51 „
	Chlorkalium	0,24 „	1,85 „
	Borsäure	0,11 „	0,73 „
	Magnesia	0,04 „	0,31 „
	Wasser	7,01 „	11,27 „
	Boracit	86,65 „	78,92 „
		100,00	100,00

Der als Boracit angenommene, in siedendem Wasser unlösliche Rückstand ergab:

	aus Carnallit	aus Kainit	nach der Formel berechnet
Magnesia	30,78 Proc.	31,04 Proc.	31,28 Proc.
Chlor	8,59 „	8,59 „	7,92 „

Daß es ihm nicht gelang, künstlich durch Zusammenbringen von Chlormagnesiumlösung mit Borsäure und Magnesia ein Magnesiumborat mit Chlormagnesiumgehalt zu erhalten, liegt wohl daran, daß er kein Alkalichlorür zusetzte, dessen Gegenwart die Hauptursache sein dürfte, warum die Borsäure neben Chlormagnesium so lange in Lösung blieb. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß während des Carnallitabsatzes hinzugelangter Thon durch seine Seite 24 geschilderte Zersetzung Centren für die Ansammlung des Staßfurtits abgab.

Ebenso wie die Zusammensetzung lassen auch die optischen Eigenthümlichkeiten noch Zweifel übrig, da man zuerst bei den Lüneburger Boraciten eine doppelte Lichtbrechung beobachtete, die im Verein mit der tesseralen Form nahezu einzig dasteht.

[1]) Ber. chem. Ges. 14, 2134.

Volger glaubte die Ursache dafür in einer beginnenden Zersetzung solcher Krystalle gefunden zu haben, bei welcher, in regelmäßiger Weise vom Centrum ausgehend, eine strahlenförmige Umlagerung in feinfaserige Individuen statthatte.

Des Cloizeaux bestätigte dies auch, jedoch fand Geinitz, daß Dünnschliffe von vollkommen klaren Boracitkrystallen ebenfalls diese an Quarz erinnernde Doppelbrechung haben und daß man den Boracit demnach nicht dem regulären System einreihen sollte.

Zudem geht aus Volger's Arbeit[1]) hervor, daß die Umbildung, deren Product er Parasit nannte, doch eine sehr tief eingreifende ist, indem das eingedrungene, mit Gyps und Kohlensäure geschwängerte Wasser zunächst unter Wegführung von Borsäure eine Bildung von Magnesiumcarbonat hervorruft, dem sich später auch Calciumcarbonat beigesellt.

Als Endproduct tritt in dem dann oft skeletförmig ausgehöhlten Krystallreste Bittersalz auf.

Hierzu möchte ich bemerken, daß das Wasser, welches beim Schlemmen des Staßfurtits für Zwecke der Analyse wahrscheinlich einen Irrthum herbeigeführt hat, vielleicht auch bei der Darstellung der Dünnschliffe eine, wenn auch äußerlich noch nicht sichtbare, Veränderung verursacht haben könnte.

Das Aufsuchen der kleinen Boracitkrystalle ist sehr mühsam; es geschieht am besten in dem bei der Gewinnung des Kieserits oder beim Wegwaschen des Rückstandes der Chlorkaliumfabrikation abfallenden unlöslichen Producte.

Schultze[2]) machte die Beobachtung, daß vorzüglich da Boracitkrystalle auftraten, wo die besser in die Augen fallenden Anhydritkrystalle die violette Färbung aufwiesen.

Hierin liegt vielleicht ein Wink, daß der Entstehung beider die gleiche Ursache zu Grunde liegt.

Die lebhaft glasglänzenden Boracitkrystalle zeigen nach Schultze eine höchst unvollkommene Spaltbarkeit und einen klein muscheligen Bruch.

Das spec. Gew. fand er zu 2,91. (Naumann giebt im Allgemeinen 2,9 bis 3 an.)

Die Härte ist 7.

Auch für den gut ausgewaschenen Staßfurtit fand Schultze das gleiche specifische Gewicht. Karsten 2,913, Chandler 2,944, Hammerbacher 2,899. Bischof giebt 2,667 an, Reichardt 2,383 bis 2,458, Ludwig 2,507, was ebenfalls auf eine veränderliche Zusammensetzung hinweist.

Precht fand in ausgesuchten Stücken, ohne vorheriges Waschen mittelst Benzin bestimmt, den aus dem Carnallit stammenden Staßfurtit zu 2,669, den aus dem Kainit zu 2,570, was sich durch einen höheren Wassergehalt des letzteren erklärt.

Die für den Staßfurtit oft viel geringer, als für den Boracit angegebene Härte ist bei der höchst feinen Vertheilung dieses Stoffes überhaupt werthlos und

---

[1]) Pogg. Ann. 92, 77, 1854.

[2]) Derselbe besitzt die umfangreichste Sammlung von Staßfurter Vorkommen krystallisirten Boracits.

in gleicher Weise erklärt sich die früher ebenfalls für ersteren in Anspruch genommene leichtere Löslichkeit in Salzsäure.

F. Bischof will auch einen Eisen-Staßfurtit von hellgrünlichgrauer Farbe und nachfolgender Zusammensetzung gefunden haben:

$$\left.\begin{matrix} 3\,MgO\,4\,BO^3 \\ 3\,FeO\,4\,BO^3 \end{matrix}\right\} + MgCl = Mg_3Fe_3B_{16}O_{30},\ MgCl_2$$

$Mg_3B_8O_{15}$	=	400	=	40,37 Proc.
$Fe_3B_8O_{15}$	=	496	=	50,05 „
$MgCl_2$	=	94,92	=	9,58 „
		990,92		100,00

Ein geringer Gehalt an Ferrooxyd kommt bereits in den wasserklaren Boracitkrystallen vor, in den Lüneburgern steigt er bis zu 1,5 Proc. des Minerals und auch im Staßfurtit erreicht er oft diese Höhe.

In den gelblichen, grünlichen, bläulichen und hellbraunen Varietäten findet man höchstens bis 5 Proc. Ueber die Herkunft dieses Eisengehaltes siehe Seite 24.

Weiter wiesen aber Zuckschwerdt und Rümpler mehrfach einen 0,2 bis 0,4 Proc. betragenden Gehalt an Phosphorsäure im gelben oder bläulichen Staßfurtit nach.

C. Nöllner[1]) fand in dem nach seinem Fundort benannten Lüneburgit 29,8 Proc. Phosphorsäure, 12,7 Proc. Borsäure, 25,3 Proc. Magnesia und 32,2 Proc. Wasser.

Hydroboracit.

$$2CaO,\ 2MgO,\ 6BO^3 + 12HO = CaMgB_6O_{11} + 6\,H_2O.$$

$Ca_2B_6O_{11}$	=	322	=	39,89 Proc.
$Mg_2B_6O_{11}$	=	290	=	35,02 „
$12\,H_2O$	=	216	=	26,09 „
		828		100,00

Bischof fand ihn in wenigen Exemplaren unter Form kleiner Knollen innig mit Steinsalz verwachsen.

Wasser ließ dieselben zerfallen und das Mikroskop zeigte nun eine Zusammensetzung aus nadelförmigen Krystallen.

Spec. Gew. 2,168.

Pinnoit.

$$MgO\,BO^3 + 3HO = MgB_2O_4 + 3\,H_2O.$$

MgO	=	40	=	24,39 Proc.
B_2O_3	=	70	=	42,68 „
$3\,H_2O$	=	54	=	32,93 „
		164		100,00

---

[1]) Buchner's Repert. 19, 484, 1870.

Bei Anwendung ungenügenden Wassers erhielt man beispielsweise einen Rückstand, der aus 4 Mischungsgew. Magnesiumsulfat, 6 Mischungsgew. Kaliumsulfat und 13 Mischungsgew. Calciumsulfat bestand.

Der Verwandtschaft des Polyhalits verdankt der Syngenit (συγγενής verwandt) den Namen. K_2SO_4, $CaSO_4 + 2H_2O$.

In Kalusz entdeckte man in Drusen zwischen würfelförmigem Sylvin ein gypsähnliches Mineral in langen, schmalen Täfelchen, welches seines monoklinen Habitus halber von Rumpf Kaluszit genannt wurde, von Tschermak aber übereinstimmend mit Zepharovich durch die Polarisation als rhombisch erkannt und somit dem Syngenit zugehörig gefunden wurde, mit dem es auch in der Zusammensetzung übereinkam.

Krugit.

$$KOSO^3, MgOSO^3, 4CaOSO^3 + 2HO = K_2SO_4, MgSO_4, 4CaSO_4 + 2H_2O.$$

K_2SO_4	= 174,28	=	19,93	Proc.
$MgSO_4$	= 120	=	13,73	"
$4CaSO_4$	= 544	=	62,22	"
$2H_2O$	= 36	=	4,12	"
	874,28		100,00	

Von Precht untersucht und nach Oberberghauptmann Krug v. Nidda benannt, erwies sich derselbe durch seinen krystallinischen Bruch, sowie durch die Untersuchung im polarisirten Lichte als einfaches Mineral.

Zusammensetzung nach Precht[1]):

	gefundene		berechnete
Kaliumsulfat	18,60 Proc.	17,81 Proc.	19,90 Proc.
Magnesiumsulfat	13,71 "	13,34 "	13,74 "
Calciumsulfat	63,15 "	63,85 "	62,24 "
Wasser	4,16 "	4,20 "	4,12 "
Chlornatrium	0,38 "	0,80 "	
	100,00	100,00	

Spec. Gew. 2,801.
Härte 3,5.

Mit heißem Wasser behandelt gehen Magnesiumsulfat und Kaliumsulfat in Lösung und Gyps hinterbleibt; bei Anwendung von wenig kaltem Wasser wird zunächst nur Magnesiumsulfat abgetrennt und es hinterbleibt nach Precht Gyps und Syngenit (K_2SO_4, $CaSO_4 + 2H_2O$).

---

[1]) Wochenschr. d. Ver. d. Ing. 1880, S. 370. Ber. d. D. chem. Ges., Jahrg. 14, Heft 15 (1881), siehe auch Arch. d. Pharm. 219, 2. Heft.

Carnallit.

$$KCl, 2MgCl + 12HO = KCl, MgCl_2 + 6H_2O$$

KCl	=	74,60	=	26,88 Proc.
$MgCl_2$	=	94,92	=	34,20 „
$6H_2O$	=	108	=	38,92 „
		277,52		100,00

Derselbe wurde zuerst von H. Rose[1]) als das bereits künstlich von Liebig aus Salinenmutterlauge und von Marcel aus Meerwassermutterlauge erhaltene Doppelchlorid des Kaliums und Magnesiums erkannt und zu Ehren des Berghauptmanns v. Carnall benannt.

	1. H. Rose.	2. v. Osten.	3[2]). Siewert.
Chlorkalium	24,27 Proc.	24,27 Proc.	27,41 Proc.
Chlormagnesium	31,46 „	30,51 „	36,03 „
Wasser (als Verlust bei 1. u. 2.)	35,57 „	36,26 „	36,33 „
Chlornatrium	5,10 „	4,55 „	0,23 „
Chlorcalcium	2,62 „	3,01 „	— „
Calciumsulfat	0,84 „	1,26 „	1,14 „
Eisenoxyd	0,14 „	0,14 „	— „
	100,00	100,00	101,14

Siewert hatte sehr reinen, milchweißen Carnallit.

Hammerbacher[3]) fand in:

	rothem Carnallit,		weißem,	grauem,	Berechnete Zusammens.
Magnesium	8,979 Proc.	9,149 Proc.	8,979 Proc.	8,023 Proc.	8,643 Proc.
Kalium	13,432 „	13,347 „	12,325 „	11,039 „	14,152 „
Chlor	36,958 „	36,829 „	36,012 „	36,200 „	38,351 „
Wasser	39,659 „	40,017 „	39,042 „	38,213 „	38,898 „
Natrium	— „	— „	— „	1,304 „	
Calcium	— „	— „	1,314 „	1,735 „	
Schwefelsäure	— „	— „	2,428 „	3,203 „	
Eisenglimmer	0,134 „	0,149 „	— „	— „	
Unlösliches	— „	— „	— „	1,035 „	
	99,162	99,491	100,000	100,752	100,044.

Derselbe bestimmte das Wasser nach Art der Elementaranalyse mittelst eines Chlorcalciumrohres und vorgelegtem, erhitztem Kupferdraht.

[1]) Pogg. Ann. 98, 161.
[2]) Zeitschr. d. ges. Naturw. 11, 348.
[3]) Inauguraldissert. Erlangen 1875.

Von fettglänzendem Ansehen und muscheligem Bruch ist der Carnallit durch Einlagerung von Eisenglimmer meist rosa bis dunkelroth oder durch Bitumen grau bis schwarz gefärbt, kommt aber auch ganz wasserklar, oder durch Kieserit-einschluß weiß und von opaker Beschaffenheit vor.

Mit großer Begierde zieht er Wasser an, wobei er durch Ausscheidung von Chlorkalium in mikroskopischen Krystallen ein trübes Ansehen gewinnt und Chlor-magnesiumlösung abtropfen läßt.

Unter dem Mikroskop beobachtete ich in heißen Julitagen [1]), wie beim Zerfließen des Carnallits im Schatten sofort in schönster Ausbildung die Würfelchen des Chlorkaliums in großer Anzahl ins Gesichtsfeld traten, von der Sonne beschienen aber der Tropfen eben so rasch wieder in langen Linien angereiht zu den rundlich abgestumpften Formen des Carnallits krystallisirte (siehe Fig. 12). Krystallsystem rhombisch.

Fig. 12.

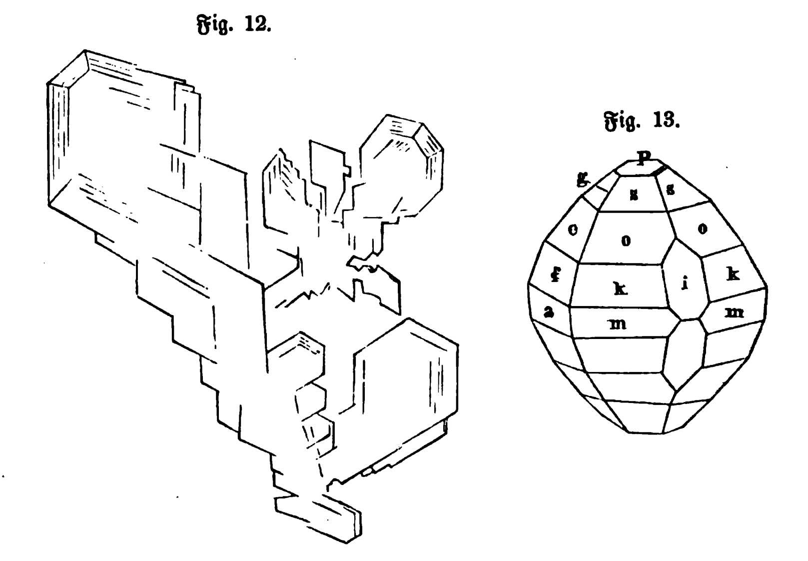


Fig. 13.

Die aus heißer Lösung überschüssigen Chlormagnesiums erzeugten Krystalle haben das Ansehen hexagonaler Combinationen, indem die Pyramide mit dem entsprechenden Brachiodoma im Gleichgewicht ausgebildet ist. Sie sind optisch zweiachsig.

Aus in der Grube abtröpfelnden Laugen bilden sich oft bis Taubeneigröße anwachsende, rundliche Formen (Fig. 13).

Bisweilen findet man Stücke reinen, weißen Carnallits, die sich gänzlich in wenigflächige Krystalle von ähnlichem Habitus zerlegen lassen.

Spec. Gew. nach Rose und Reichardt 1,60, bei unreinen Sorten etwas höher.

---

[1]) Arch. d. Pharm. 8, 4. Heft (1877).

Hammerbacher fand für den weißen 1,61, für den rothen und grauen 1,612.

Härte geringer als 2.

100 Thle. Wasser sollen nach Bischof bei $18^3/_4{}^0$ C. 64,5 Thle. Carnallit lösen.

Beim Lösen in Wasser, sowie beim Verdampfen einer wässerigen Lösung scheidet sich Chlorkalium ab, in gleicher Weise wirkt Weingeist auf denselben.

Unter ätherischem Oel dargestellte Dünnschliffe zeigen die Täfelchen des Eisenglimmers und die Reihe der Seite 19 erwähnten mikroskopischen Einschlüsse, die man bequemer als Löserückstand abtrennen kann.

Aehnlich wie beim Steinsalz kommen auch hier, sowie bei den übrigen Mineralien öfters Gasporen und Flüssigkeitseinschlüsse vor.

Tachhydrit.

Rammelsberg untersuchte ihn zuerst[1]) und benannte ihn nach seiner Zerfließlichkeit (ταχύς rasch, ὕδωρ Wasser).

$$CaCl, 2MgCl + 12HO = CaCl_2, 2MgCl_2 + 12H_2O$$

$CaCl_2$	= 110,92	=	21,46	Proc.
$2MgCl_2$	= 189,84	=	36,74	„
$12H_2O$	= 216	=	41,80	„
	516,76		100,00	

	Gefundene Zusammensetzung Rammelsberg	Hammerbacher[2])		Berechnete Zusammensetzung
Calcium	7,46 Proc.	7,302 Proc.	7,013 Proc.	7,737 Proc.
Magnesium . . .	9,51 „	10,021 „	9,924 „	9,286 „
Chlor	40,34 „	40,934 „	40,763 „	41,199 „
Wasser	42,69 „	42,327 „	42,669 „	41,779 „
	100,00	100,584	100,369	100,001

Seine Farbe ist gelb, von Ansehen des Wachses bis zum dunkelsten Colophonium, bald klar, durchscheinend, bald durch Einschlüsse anderer Mineralien opak.

Meist bildet er scharf abgegrenzte Einlagen zwischen anderen Mineralien, als ob er nachträglich Spalten oder Sprünge ausgefüllt hätte. In Anhalt kam er auch in Form rundlicher Kugeln mit Anhydritmasse umlagert vor und ließ sich leicht nach den Formen eines wenig stumpfwinkeligen Rhomboeders spalten.

Des Cloizeaux bestimmte ihn auf optischem Wege als dem rhomboëdrischen System angehörig.

Er ist optisch einachsig und nach zwei Richtungen spaltbar.

Spec. Gew. nach Bischof 1,671, Hammerbacher 1,654.

Beim Lösen erwärmt er das Wasser um 7 bis 8° C.

[1]) Pogg. Ann. 98, 261.

[2]) Inauguraldissert. Erlangen 1875.

100 Thle. Wasser nehmen auf nach Bischof bei $18^{3}/_{4}{}^{0}$ 160,3 Thle.

100 „ „ „ „ „ Hammerbacher bei 19° 158,35 Thle.

Hammerbacher erhielt die gelbe Färbung im brenzlich riechenden Destillate desselben, ohne daß es ihm gelungen wäre, dieselbe hier abzuscheiden.

Demnach kann dieselbe nicht von dem geringen Gehalt an Ferro- und Ferrichlorid herrühren, den Precht im Tachhydrit auffand.

Ueber seine Bildung siehe Seite 64.

Die oben erwähnten Kugeln sind wohl in ähnlicher Weise entstanden, wie ich dies für die Polyhalitkugeln angab.

Boracit und Staßfurtit.

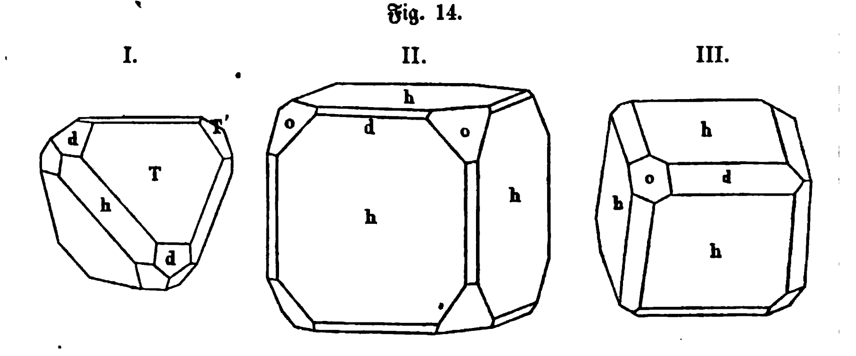
$$2(3MgO\,4BO^{3}),\ MgCl = 2Mg_{3}B_{8}O_{15},\ MgCl_{2}.$$

$2Mg_{3}B_{8}O_{15}$	=	800	=	89,39 Proc.
$MgCl_{2}$	=	94,92	=	10,61 „
		894,92		100,00

Darin sind enthalten: $8B_{2}O_{3} = 560 = 62{,}575$ Proc.

Zum Unterschied von dem schon früher bekannten Boracit, der in mikroskopischen oder wenige Millimeter großen Krystallen, sowie in kleineren Aggregaten

Fig. 14.



solcher, ebenfalls in der Carnallitformation vorkommt, nannte Rose Staßfurtit, die Bröckchen oder Knollen bis zu Kopfgröße, welche zum ersten Male hier aufgefunden wurden und die Karsten aus dem Bohrloch zu Tage gebracht, als dem Boracit zugehörig bestimmt hatte. Scheinbar aus Aggregaten glänzender Prismen bestehend, zeigt das Mikroskop diese letzteren wieder aus unendlich dünnen Fäserchen zusammengesetzt. Dagegen gehören die meist schön ausgebildeten, glasglänzenden Boracitkrystalle dem tesseralen System mit tetraëdrischer Hemiëdrie an und treten meist als Würfel, Tetraëder und Rhombendodekaëder sowie Combinationen derselben auf (s. Fig. 14). Die Tetraëder sind meist schwach

grünlich gefärbt und reichen bis zu Erbsengröße heran, die anderen Formen bleiben in Größe sehr dahinter zurück.

Als kleine Knöllchen kommen auch Gruppen dieser Formen vor, die leichter aufzufinden sind und ebenso wie die Tetraëder zuerst von B. Schultze[1]) beschrieben wurden.

Die Feststellung der Formel für den Staßfurtit und Boracit gab zu langwierigen Controversen Veranlassung.

Bei der nicht sehr genauen Bestimmung der Borsäure hatte man dieselbe meist nur aus dem Verluste berechnet, dadurch aber eine etwa 7½ Proc. zu hohe Zahl dafür angenommen und dagegen einen ähnlich hohen Chlorgehalt übersehen.

H. Ludwig[2]) entdeckte den Chlorgehalt zuerst im Staßfurtit und davon weiter schließend auch im Boracit.

Rose und Heintz bestätigten bald darauf das Allgemeinvorkommen desselben in den Boraciten verschiedensten Ursprunges.

Weiter fand man aber einen sehr wechselnden Antheil von Wasser in diesen Producten, der im Boracit von Lüneburg, wo derselbe im Anhydrit eingeschlossen in größeren Krystallen vorkam, ½ bis 1 Proc. betrug, im Staßfurtit aber bis auf circa 2 Proc. anwuchs und Veranlassung wurde, daß man darauf hin dessen Formel zu:

$$2(3MgO\,4BO^3),\ MgCl + HO = 2Mg_3B_8O_{15},\ MgCl_2 + H_2O$$

aufgestellt hatte.

Da veröffentlichte F. Bischof, daß der Staßfurtit nach dem genügenden Auswaschen und Trocknen bei 100° C. ebenfalls kein Wasser mehr enthalte.

Heintz und Siewert, gestützt auf ihre zahlreichen Analysen[3]), wollten dies nicht zugeben, weil sie, dem Unterschied im Dimorphismus viel weniger Werth beilegend, den Staßfurtit für einen wasserhaltigen Boracit erklärten.

Steinbeck[4]) wies jedoch durch sehr genaue Versuche des Glühens unter Zufügung von Bleioxyd nach, daß durch gutes Waschen von dem überschüssigen Chlormagnesiumhydrat befreiter und bei 110° C. getrockneter Staßfurtit nur noch 0,60 Proc. Wasser enthielt, welches erst über 120° und meist sogar erst zwischen 200 und 250° entwich, also wohl nur zwischen den Krystallen eingeschlossener Mutterlauge entstammte.

Durch Wiederholung dieser Versuche erhielt Heintz[5]) ein Product, welches zwar unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet noch 1,32 Proc. Wasser, nach hinreichend langem Trocknen bei 110° aber nur noch 0,54 Proc. desselben aufwies.

Die weitere Analyse ergab ihm:

---

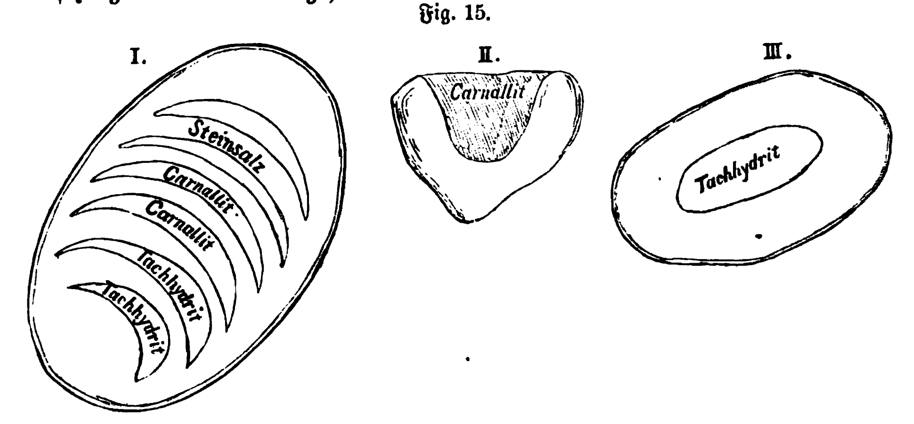
[1]) N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 844.
[2]) Arch. d. Pharm. 96, 126; 97, 150; 98, 129.
[3]) Zeitschr. d. ges. Naturw. 13, 105.
[4]) Pogg. Ann. 1865, 125, 68.
[5]) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. 1865, 25, 104.

		Es fordert die berechnete Zusammensetzung bei:	
Chlormagnesium	11,05 Proc.	$1 MgCl_2 = 10,61$ Proc.	$1 MgCl_2 = 10,40$ Proc.
Magnesiumoxyd	26,27 „	$6 MgO = 26,82$ „	$6 MgO = 26,29$ „
Borsäure	62,60 „	$8 B_2O_3 = 62,57$ „	$8 B_2O_3 = 61,34$ „
Wasser			$1 H_2O = 1,97$ „
Eisenoxyd	0,08 „		
	100,00	100,00	100,00

So kam er zum Schluß, daß also die Bestimmung der Magnesia mehr für die letztere, die Chlorbestimmung mehr für die erstere Formel spricht und daß die Verschiedenheit in der Krystallform allein den besonderen Namen rechtfertigt.

Der immer noch zu hohe Chlorgehalt und das rückständige Wasser, sowie das schwierige völlige Auswaschen des mechanisch eingeschlossen angenommenen Chlormagnesiumhydrats lassen mich vermuthen, daß der Staßfurtit als eine an diesem reichere Verbindung aus der gesättigten Chlormagnesiummutterlauge zur Abscheidung kam und erst bei Behandlung mit Wasser in die stabilere Zusammensetzung des Boracits übergeht.

Fig. 15.



Wo kleine Quantitäten desselben vorhanden waren, ging durch nachträgliche Verarmung im Carnallitlager selbst diese Umsetzung in krystallinischer Form vor sich. In der That wurde zuerst B. Schultze auf kleine Drusen aufmerksam, die aus einem Kern unveränderten Staßfurtits bestanden, dem sich zunächst mikroskopisch kleine, nach außen aber viel größere Boracitkrystalle anschlossen.

Daß aus der chlormagnesiumreichen Salpetermutterlauge ein Magnesiumborat mit 19,23 Proc. Chlorgehalt sich abschied, beobachtete C. Röllner[1]); es erscheint daher überflüssig, nachträgliches Einströmen vulcanischer Dämpfe für seine Entstehung anzunehmen, wie F. Bischof dies verlangt[2]).

Namentlich glaubt derselbe hierdurch gewisse Vorkommnisse besser erklären zu können, die in Fig. 15, I bis III, im Durchschnitt dargestellt sind.

---

[1]) Polyt. Centralbl. 1866, S. 411.

[2]) Siehe auch Seite 42 über den kürzlich gefundenen Pinnoit.

Umgeben von Boracitsubstanz treten hier Mineralien, oft sogar mehrere neben einander auf. Scheinbar ist im Uebrigen die Boracitmasse ganz gleichförmig; höchstens läßt sie eine etwas härtere, äußerste Rindenschicht erkennen. Tritt jedoch zu derartigen Stücken Luft, wenn auch in beschränktem Maße hinzu, wie es beim Sprödewerden des Gummiverschlusses der Glasgefäße der Fall ist, so sieht man, wie von diesen Einschlüssen aus ein Netz feiner Spalten die Vermittelung nach außen übernommen hat und wie nun auch die Boracitmasse selbst hierdurch in schalenförmige oder mehr quadratische Theilstückchen zerfällt.

Ueber die Bildung dieser Einschlüsse siehe Seite 63 und 64.

Precht[1]) untersuchte vergleichsweise ausgewählte Stücke Staßfurtit aus dem Carnallit und aus dem Kainit, deren wesentlichster Unterschied darin bestand, daß letzterer in Wasser viel rascher erweichte; jedenfalls weil er schon bei der Bildung des Kainits während längerer Zeit dem Einfluß einer Salzlösung ausgesetzt war.

Er fand in Staßfurtit:

		aus Carnallit	aus Kainit
In wässerige Lösung gegangen	Chlormagnesium . . .	5,09 Proc.	4,72 Proc.
	Magnesiumsulfat . . .	— „	1,69 „
	Chlornatrium	0,86 „	0,51 „
	Chlorkalium	0,24 „	1,85 „
	Borsäure	0,11 „	0,73 „
	Magnesia	0,04 „	0,31 „
	Wasser	7,01 „	11,27 „
	Boracit	86,65 „	78,92 „
		100,00	100,00

Der als Boracit angenommene, in siedendem Wasser unlösliche Rückstand ergab:

	aus Carnallit	aus Kainit	nach der Formel berechnet
Magnesia	30,78 Proc.	31,04 Proc.	31,28 Proc.
Chlor	8,59 „	8,59 „	7,92 „

Daß es ihm nicht gelang, künstlich durch Zusammenbringen von Chlormagnesiumlösung mit Borsäure und Magnesia ein Magnesiumborat mit Chlormagnesiumgehalt zu erhalten, liegt wohl daran, daß er kein Alkalichlorür zusetzte, dessen Gegenwart die Hauptursache sein dürfte, warum die Borsäure neben Chlormagnesium so lange in Lösung blieb. Es ist mehr als wahrscheinlich, daß während des Carnallitabsatzes hinzugelangter Thon durch seine Seite 24 geschilderte Zersetzung Centren für die Ansammlung des Staßfurtits abgab.

Ebenso wie die Zusammensetzung lassen auch die optischen Eigenthümlichkeiten noch Zweifel übrig, da man zuerst bei den Lüneburger Boraciten eine doppelte Lichtbrechung beobachtete, die im Verein mit der tesseralen Form nahezu einzig dasteht.

[1]) Ber. chem. Ges. 14, 2134.

Volger glaubte die Ursache dafür in einer beginnenden Zersetzung solcher Krystalle gefunden zu haben, bei welcher, in regelmäßiger Weise vom Centrum ausgehend, eine strahlenförmige Umlagerung in feinfaserige Individuen statthatte.

Des Cloizeaux bestätigte dies auch, jedoch fand Geinitz, daß Dünnschliffe von vollkommen klaren Boracitkrystallen ebenfalls diese an Quarz erinnernde Doppelbrechung haben und daß man den Boracit demnach nicht dem regulären System einreihen sollte.

Zudem geht aus Volger's Arbeit[1]) hervor, daß die Umbildung, deren Product er Parasit nannte, doch eine sehr tief eingreifende ist, indem das eingedrungene, mit Gyps und Kohlensäure geschwängerte Wasser zunächst unter Wegführung von Borsäure eine Bildung von Magnesiumcarbonat hervorruft, dem sich später auch Calciumcarbonat beigesellt.

Als Endproduct tritt in dem dann oft skeletförmig ausgehöhlten Krystallreste Bittersalz auf.

Hierzu möchte ich bemerken, daß das Wasser, welches beim Schlemmen des Staßfurtits für Zwecke der Analyse wahrscheinlich einen Irrthum herbeigeführt hat, vielleicht auch bei der Darstellung der Dünnschliffe eine, wenn auch äußerlich noch nicht sichtbare, Veränderung verursacht haben könnte.

Das Aufsuchen der kleinen Boracitkrystalle ist sehr mühsam; es geschieht am besten in dem bei der Gewinnung des Kieserits oder beim Wegwaschen des Rückstandes der Chlorkaliumfabrikation abfallenden unlöslichen Producte.

Schultze[2]) machte die Beobachtung, daß vorzüglich da Boracitkrystalle auftraten, wo die besser in die Augen fallenden Anhydritkrystalle die violette Färbung aufwiesen.

Hierin liegt vielleicht ein Wink, daß der Entstehung beider die gleiche Ursache zu Grunde liegt.

Die lebhaft glasglänzenden Boracitkrystalle zeigen nach Schultze eine höchst unvollkommene Spaltbarkeit und einen klein muscheligen Bruch.

Das spec. Gew. fand er zu 2,91. (Naumann giebt im Allgemeinen 2,9 bis 3 an.)

Die Härte ist 7.

Auch für den gut ausgewaschenen Staßfurtit fand Schultze das gleiche specifische Gewicht. Karsten 2,913, Chandler 2,944, Hammerbacher 2,899. Bischof giebt 2,667 an, Reichardt 2,383 bis 2,458, Ludwig 2,507, was ebenfalls auf eine veränderliche Zusammensetzung hinweist.

Precht fand in ausgesuchten Stücken, ohne vorheriges Waschen mittelst Benzin bestimmt, den aus dem Carnallit stammenden Staßfurtit zu 2,669, den aus dem Kainit zu 2,570, was sich durch einen höheren Wassergehalt des letzteren erklärt.

Die für den Staßfurtit oft viel geringer, als für den Boracit angegebene Härte ist bei der höchst feinen Vertheilung dieses Stoffes überhaupt werthlos und

---

[1]) Pogg. Ann. 92, 77, 1854.

[2]) Derselbe besitzt die umfangreichste Sammlung von Staßfurter Vorkommen krystallisirten Boracits.

in gleicher Weise erklärt sich die früher ebenfalls für ersteren in Anspruch genommene leichtere Löslichkeit in Salzsäure.

F. Bischof will auch einen Eisen-Staßfurtit von hellgrünlichgrauer Farbe und nachfolgender Zusammensetzung gefunden haben:

$$\left.\begin{matrix} 3\,MgO\,4\,BO^3 \\ 3\,FeO\,4\,BO^3 \end{matrix}\right\} + MgCl = \mathrm{Mg_3Fe_3B_{16}O_{30},\ MgCl_2}$$

$Mg_3B_8O_{15}$	= 400	=	40,37	Proc.
$Fe_3B_8O_{15}$	= 496	=	50,05	"
$MgCl_2$	= 94,92	=	9,58	"
	990,92		100,00	

Ein geringer Gehalt an Ferrooxyd kommt bereits in den wasserklaren Boracitkrystallen vor, in den Lüneburgern steigt er bis zu 1,5 Proc. des Minerals und auch im Staßfurtit erreicht er oft diese Höhe.

In den gelblichen, grünlichen, bläulichen und hellbraunen Varietäten findet man höchstens bis 5 Proc. Ueber die Herkunft dieses Eisengehaltes siehe Seite 24.

Weiter wiesen aber Zuckschwerdt und Rümpler mehrfach einen 0,2 bis 0,4 Proc. betragenden Gehalt an Phosphorsäure im gelben oder bläulichen Staßfurtit nach.

C. Nöllner[1]) fand in dem nach seinem Fundort benannten Lüneburgit 29,8 Proc. Phosphorsäure, 12,7 Proc. Borsäure, 25,3 Proc. Magnesia und 32,2 Proc. Wasser.

Hydroboracit.

$$2CaO,\ 2MgO,\ 6BO^3 + 12HO = \mathrm{CaMgB_6O_{11} + 6H_2O}.$$

$Ca_2B_6O_{11}$	= 322	=	39,89	Proc.
$Mg_2B_6O_{11}$	= 290	=	35,02	"
$12H_2O$	= 216	=	26,09	"
	828		100,00	

Bischof fand ihn in wenigen Exemplaren unter Form kleiner Knollen innig mit Steinsalz verwachsen.

Wasser ließ dieselben zerfallen und das Mikroskop zeigte nun eine Zusammensetzung aus nadelförmigen Krystallen.

Spec. Gew. 2,168.

Pinnoit.

$$MgO\,BO^3 + 3HO = \mathrm{MgB_2O_4 + 3H_2O}.$$

MgO	= 40	=	24,39	Proc.
B_2O_3	= 70	=	42,68	"
$3H_2O$	= 54	=	32,93	"
	164		100,00	

---

[1]) Buchner's Repert. 19, 484, 1870.

H. Staute[1]) fand kürzlich dieses Mineral in Quantität mehrerer Kilo unter dem zum Waschen eingelieferten Staßfurtit und benannte es zu Ehren des Oberbergraths Pinno.

Als Fundort desselben ergaben sich die höheren Schichten des Kainits und da es gewöhnlich mit weißem, erdigem Staßfurtit verwachsen oder mit Kainit innig durchsetzt ist, vermuthet Staute wohl mit Recht, daß es lediglich durch Umwandlung aus dem Staßfurtit entstanden sei.

Beim Zerschlagen zeigen die Knollen oft etwas verstecktes Fasergefüge und einen ziemlich ebenen, schwach schimmernden Bruch.

Seine im Vergleich zum Staßfurtit mehr lebhafte Farbe ist meist schwefel- bis strohgelb, zuweilen pistaziengrün, mitunter auch röthlich oder grau.

Auch in Leopoldshall wurde 1885 schwefelgelber Pinnoit gefunden.

Härte 3 bis 4.

Spec. Gew. 2,27.

Zwischen den gekreuzten Nikols zeigen Dünnschliffe desselben die lebhaftesten Polarisationsfarben, er gehört daher nicht dem tesseralen System zu.

Die Analyse ergab:

	1.	2.	3.	
	H. Staute	Aug. Strohmeyer		Berechnet
Magnesia . .	24,45 Proc.	24,19 Proc.	24,07 Proc.	24,39 Proc.
Borsäure . .	42,50 „	42,68 „	42,85 „	42,68 „
Wasser. . . .	32,85 „	32,50 „	32,50 „	32,93 „
Eisen.	0,15 „	0,23 „	0,21 „	
Chlor	0,18 „	0,40 „	0,37 „	
	100,13	100,00	100,00	100,00

Das Material für 2. bestand in dichten, gelben Stücken, für 3. in graugelben, krystallinisch-körnigen Aggregaten.

Mit Wasser gekocht gab der Pinnoit ein alkalisch reagirendes Filtrat unter Abscheidung eines flockigen Niederschlags, der sich beim Erkalten wieder löste.

Der Salzrückstand zeigte, daß eine Zersetzung vor sich gegangen; derselbe enthielt:

	1.	2.
Magnesia	27,71 Proc.	26,25 Proc.
Borsäure	39,29 „	41,45 „
Wasser	33,00 „	32,30 „
	100,00	100,00

Es dient dieses Vorkommen gleichsam als Bestätigung der von mir für den Staßfurtit (Seite 38) angenommenen, nachträglichen Abgabe von Chlormagnesium.

Die Stelle, wo der Pinnoit vorkam, war am längsten dem Vorüberpassiren einer Salzlösung ausgesetzt und so entstand er aus dort vorhandenem Staßfurtit, indem dessen Knollen theils durch die ganze Masse hindurch, theils nur soweit

[1]) Ber. chem. Ges. 17, 1584.

vorhandene Sprünge dieselben zugänglicher machten, allmälig ihres gesammten Chlormagnesiumgehaltes beraubt wurden.

Daneben wurde mehr Borsäure als Magnesia weggeführt, wie dies beim Behandeln des Staßfurtits mit Wasser ebenfalls stattfindet, und Wasseraufnahme ersetzte den Verlust.

Der gelbe Farbstoff, der vielleicht organischer Natur, dürfte derselbe sein, welcher im Tachhydrit vorhanden ist und wo der Staßfurtit, wie es öfters der Fall, bereits eine blaue Nuance hatte, trat nun jene gelbgrüne Färbung auf.

Kainit.

Seinen von *καινός* (neu) abgeleiteten Namen gab ihm Zinken, weil er erst mehrere Jahre nach Eröffnung der Salzwerke, zunächst in Leopoldshall, durch Schöne aufgefunden wurde.

Seiner Zusammensetzung nach läßt er sich betrachten als:

$$KOSO^3, MgOSO^3, MgCl + 6HO = K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2 + 6H_2O$$

oder als:

$$KCl, 2MgOSO^3 + 6HO = KCl, MgSO_4 + 3H_2O$$

K_2SO_4	=	174,28	=	35,05 Proc.
$MgSO_4$	=	120	=	24,14 „
$MgCl_2$	=	94,92	=	19,09 „
$6H_2O$	=	108	=	21,72 „
		497,20		100,00

Trotz des gleichmäßigen Aussehens enthalten jedoch auch die ausgelesensten Stücke noch Beimengungen anderer Mineralien; daher auch die große Verschiedenheit in den Resultaten der Analyse.

	Mittel zweier Analysen von Hammerbacher	E. Reichardt		Berechnete Zusammens.
		grauer Kainit	farbloser Kainit	
Magnesium	18,535 Proc.	14,911 Proc.	9,653 Proc.	16,1 Proc.
Kalium	13,958 „	14,083 „	10,790 „	15,7 „
Chlor	12,901 „	18,788 „	33,443 „	14,3 „
Schwefelsäure	34,690 „	30,292 „	23,623 „	32,2 „
Wasser	20,815 „	— „	10,344 „	21,7 „
Natrium	— „	3,000 „	13,041 „	
Unlösliche Theile	— „	— „	0,644 „	
	100,899	81,074	101,538	100,0

Ein besseres Bild geben die von Durchschnittsmustern großer Partien auf den Schächten selbst ausgeführten Analysen:

	Leopoldshall		Neustaßfurt
Kaliumsulfat	23,36 Proc.	25,72 Proc.	24,0 Proc.
Magnesiumsulfat	13,47 „	12,97 „	16,5 „
Chlormagnesium	13,40 „	14,76 „	13,0 „
Wasser	13,40 „	12,40 „	14,0 „
Chlornatrium	34,70 „	29,10 „	31,0 „
Calciumsulfat	1,48 „	4,10 „	1,5 „ (Calciumsulfat und Thon und Unlösliches zusammen)
Thon und Unlösliches	1,08 „	1,02 „	
	100,89	100,07	100,0

Das Mittel dieser drei Analysen entspricht einem Gehalte von 69,2 Proc. Kainit.

Selten farblos oder weiß, ist der derbe Kainit meist grau von Farbe, ins Gelbliche oder Bläuliche ziehend und dann von mehr oder weniger durchscheinendem und feinkörnigem, zuckerähnlichem Bruch, der frisch lebhaft glänzt. Die dunkelrothen Varietäten sind meist weniger körnig und verrathen schon durch ihren mehr spätigen oder blätterigen Bruch den höheren Gehalt an Steinsalz.

Spec. Gew. nach Zinken 2,131; Reichardt 2,134 bis 2,147; Hammerbacher 2,138.

Härte nach Zinken 2,5; eines Krystalls 3 (Pfeiffer).

Die Lösung in Wasser hat bei den grauen Varietäten oft einen bituminösen Geruch.

Nach Bischof lösen 100 Thle. Wasser

bei $18^3/_4{}^0$ C. 38,75 Thle. Kainit,

nach Hammerbacher bei 19^0 C. 53,493 „ „

Fig. 16.

I.

II

Hier und da finden sich in Drusen Krystalle desselben, die dem monoklinen System angehören und von P. Groth[1]) sowie auch von A. Frank[2]) beschrieben wurden. Siehe Abbildung Fig. 16, I und II.

Berührung mit Wasser oder wässerigem Alkohol scheidet aus dem Kainit Pikromerit ab.

Beim Glühen geht mehr als die Hälfte des vorhandenen Chlors unter Form von Salzsäure weg und im zurückbleibenden Gemenge findet sich abgeschiedene Magnesia neben Sulfaten und Chloriden. Aus diesem Grunde glaubte man der ersten Formel den Vorzug geben zu sollen, jedoch erleidet ein Gemenge von Chlorkalium und Bittersalz eine analoge Zersetzung.

---

1) Pogg. Ann. 137, 442, 1869.

2) Chem. Centralbl. 9, 144, 1870; auch Zeitschr. d. ges. Naturw. 35, 428.

Schönit (Pikromerit).

$$KOSO^3, MgOSO^3 + 6HO = K_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$$

K_2SO_4	=	174,28	=	43,32 Proc.
$MgSO_4$	=	120	=	29,83 „
$6H_2O$	=	108	=	26,85 „
		402,28		100,00

Als ausgewitterte Krusten auf Kainit aufsitzend, wurde er zuerst von Reichardt untersucht und nach dem Bergmeister Schöne benannt

Sacchi hatte ihn 1855 beim Auskochen von Salzkrusten der Fumarolen als krystallisirtes Salz gewonnen und mit dem Namen Pikromerit belegt.

Später hat man denselben mehrfach auch als eigentliches Mineral gefunden.

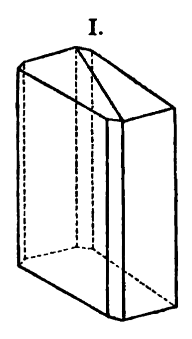
In einer 30 cm starken Bank kam er dem Kainit anliegend und mit Steinsalz verwachsen im Schmidtmannschacht zu Aschersleben vor und dort fanden sich auch harte Krusten großer Krystalle desselben. Siehe Seite 91.

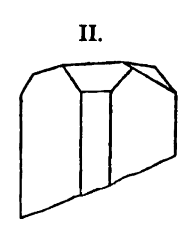
Reichardt fand darin:

		Berechnete Zusammensetzung
Kali	23,285 Proc.	23,46 Proc.
Magnesia . . .	10,405 „	9,94 „
Schwefelsäure .	39,738 „	39,76 „
Wasser	26,868 „	26,84 „
Chlor	0,277 „	
	100,573	100,00

Aus einer heiß gesättigten Lösung des Kainits krystallisirt dieses Salz in kurzen, harten Prismen des klinorhombischen Systems. Fig. 17, I u. II.

Fig. 17.





Von dem Krystallwasser entwichen bei 100° C. 11 Proc. (2 Mol. verlangen 8,94 Proc.), der Rest ging bei 132° C. weg.

Härte 2,7. Spec. Gew. 2,03. (Beide Bestimmungen an einem leidlich reinen Krystall von mir selbst ausgeführt.)

Seine Löslichkeit in Wasser siehe unter Fabrikation der Kalimagnesia.

Astrakanit. Simonyit. (Blödit. Löwëit?)

$NaOSO^3, MgOSO^3 + 4HO = Na_2SO_4, MgSO_4 + 4H_2O$.

Na_2SO_4	= 142	=	42,51	Proc.
$MgSO_4$	= 120	=	35,93	„
$4H_2O$	= 72	=	21,56	„
	334		100,00	

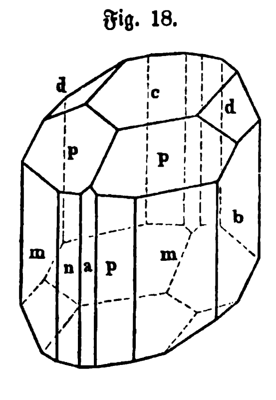
Bergmeister Borchardt entdeckte ihn in Leopoldshall am Ausgehenden des Kainits, durch leichteres Ueberziehen mit einer Verwitterungskruste von diesem verschieden und Bergprobirer Daube fand ihn dem Astrakanit gleich zusammengesetzt:

	Daube	Astrakanit Göbel	Blödit v. Hauer
Natriumsulfat	44,48 Proc.	41,73 Proc.	41,02 Proc.
Magnesiumsulfat . . .	34,38 „	35,81 „	36,36 „
Wasser	21,50 „	21,95 „	21,50 „
Chlormagnesium . . .	— „	0,34 „	— „
Chlornatrium	— „	— „	0,50 „
	100,36	99,83	99,38

Weitere Analysen bestätigten dies Resultat, aber auch die Aehnlichkeit mit dem Löwëit von Ischl, dem Haidinger eine andere Formel gab.

	Reichardt[1])	Lossen[2])	Berechnete Zusammensetzung	Löwëit Haidinger
Natron	18,24 Proc.	18,50 Proc.	18,60 Proc.	18,86 Proc.
Magnesia . . .	12,64 „	11,96 „	12,14 „	12,65 „
Schwefelsäure . .	47,69 „	47,97 „	47,79 „	47,17 „
Wasser	21,66 „	21,44 „	21,47 „	21,82 „
	100,23	99,87	100,00	100,50

Fig. 18.



In Hallstadt hatte Simony ein Mineral von gleicher Zusammensetzung gefunden, das Tschermak[3]) der größeren Luftbeständigkeit halber Simonyit nannte. Wie schon Reichardt zeigte, ist aber das Leopoldshaller Product noch viel beständiger, als der in Nadeln krystallisirte Simonyit, würde also noch eher einen besonderen Namen rechtfertigen.

Erst von 160° giebt derselbe Krystallwasser ab und verliert bei 180 bis 190° 17 Proc. (3 Mischungsgew. verlangen 16,17 Proc.).

Das derbe Mineral ist meist ein wenig grau gefärbt, von glänzendem, muscheligem, etwas splitterigem Bruch.

---

[1]) N. Jahrb. 1871, S. 856. — [2]) N. Jahrb. 1881, S. 883. — [3]) N. Jahrb. 1870, S. 233.

Zum klinorhombischen System gehörige, große und formenreiche Krystalle desselben kamen in Drusen vor und wurden von Zinken, P. Groth und Hintze sowie von G. vom Rath untersucht. Letzterer rechnet sie bei ihrer Klarheit und Regelmäßigkeit zu den schönsten des Mineralreiches. Siehe Fig. 18.

Härte nach Zinken 3,5.

Spec. Gew. nach Reichardt 2,28; nach Zinken 2,223.

Nach einem Versuch von mir lösten:

• 100 Thle. Wasser von $18^3/_4{}^0$ C. 45,63 Thle. des krystallisirten Salzes.

Reichardtit.

$$MgOSO^3 + 7HO = MgSO_4 + 7H_2O.$$

$$\left\{\begin{array}{l} MgSO_4 = 120 = 48{,}78 \text{ Proc.} \\ 7H_2O = 126 = 51{,}22 \text{ ,,} \end{array}\right.$$

$$\overline{\quad 246 \qquad 100{,}00}$$

Ohne weiter beachtet zu sein, war dieses Mineral seiner Zusammensetzung nach schon länger bekannt; als man es aber in weiter Ausdehnung, wenn auch nur in dünner Schicht dem Salzthon anliegend fand, veröffentlichte Krause[1]) eine eingehende, die obige Formel bestätigende Untersuchung desselben und nannte es nach Reichardt, dem ersten Beschreiber des Salzlagers.

Frisch glasglänzend und durchscheinend bei meist grauer Farbe, verwittert das Mineral an der Luft und trübt sich. Bruch muschelig.

Spec. Gew. 1,61 bis 1,71 (Bittersalz 1,751).

Härte 2 bis 3.

100 Thle. Wasser von $18^3/_4{}^0$ C. lösen 60,32 Thle. Reichardtit.

Glauberit.

$$NaOSO^3, CaOSO^3 = Na_2SO_4, CaSO_4.$$

$$\left\{\begin{array}{l} Na_2SO_4 = 142 = 51{,}08 \text{ Proc.} \\ CaSO_4 = 136 = 48{,}92 \text{ ,,} \end{array}\right.$$

$$\overline{\quad 278 \qquad 100{,}00}$$

Dieses als Begleiter des Steinsalzes bereits bekannte Mineral fand sich im Douglashaller Salzthon mit Steinsalz und Anhydrit verwachsen meist derb, einzeln auch in Krystallen vor.

Nach Ochsenius[2]) enthielt:

	der derbe Glauberit	der krystallisirte Glauberit
Natriumsulfat . . .	49,63 Proc.	51,23 Proc.
Calciumsulfat . . .	50,12 ,,	48,76 ,,
Wasser	0,24 ,,	— ,,
Chlor	Spur	Spur
	99,99	99,99

[1]) Arch. d. Pharm. 1874, Nov., S. 423 und 1875, Jan., S. 41.

[2]) Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager S. 100.

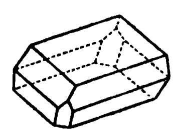


Fig. 19.

Das derbe Vorkommen war meist strahlig krystallinisch, theils mehr körnig und oft von Eisenglimmer roth marmorirt.

Die in Drusen enthaltenen Krystalle gehören dem monoklinen System an und zeigten Glasglanz.

Auf dem Platinblech schmilzt der Glauberit zum klaren Glase; in Wasser löst er sich unter Abscheidung von Gyps.

Spec. Gew. 2,7 bis 2,8. Härte 2,5 bis 3.

Sylvin. (Leopoldit. Schätzelit. Hövelit.)

$$KCl \cdot \begin{cases} K = 39{,}14 = 52{,}47 \text{ Proc.} \\ Cl = 35{,}46 = 47{,}53 \text{ „} \end{cases}$$

$$\underline{}\; 74{,}60 \quad 100{,}00$$

Von den obigen, für das Leopoldshaller Vorkommen vorgeschlagenen Benennungen hat sich nur die ältere, an den Heilkünstler Sylvius erinnernde, eingebürgert.

Das dichte Vorkommen (im Hartsalz) ist meist kurz und verworren spätig, oft bläulich opalisirend und dann in bedeutender Anzahl kubische Flüssigkeitsporen mit Libellen einschließend.

Fig. 20.

Auf Klüften und in Drusen finden sich wasserhelle, schön ausgebildete Krystalle des regulären Systems, meist Würfel mit den die Ecken abstumpfenden Oktaëderflächen. Siehe Fig. 20.

Dieselben kamen einzeln auch schon in der Kieseritregion vor, enthielten hier aber öfters einen bis $13^1/_3$ Proc. betragenden Gehalt von Chlornatrium und daneben etwas Chlormagnesium, welches ihre Trübung an der Luft verursachte.

Bei Kalusz, wo der Sylvin in mächtigen Linsen vorkam, konnte Tschermak außer dem Hexaëder und Oktaëder noch zwei Tetrakishexaëder, 6 Ikositetraëder, 1 Triakisoktaëder und 5 Hexakisoktaëder unterscheiden.

Spec. Gew. nach Reichardt 1,977 bis 2,025; nach Bischof 2,025. Härte 2.

100 Thle. Wasser von $18^3/_4{}^0$ C. lösen 34,33 Thle. Sylvin.

Bischofit.

$$MgCl + 6HO = MgCl_2 + 6H_2O.$$

$$\begin{cases} Mg = 24 = 11{,}83 \text{ Proc.} \\ Cl_2 = 70{,}92 = 34{,}95 \text{ „} \\ 6H_2O = 108 = 53{,}22 \text{ „} \end{cases}$$

$$\underline{}\; 202{,}92 \quad 100{,}00$$

Ochsenius, der das Mineral von Borchardt erhielt, gab ihm seinen Namen nach dem verstorbenen Geologen G. Bischof und dem früheren Director des Staßfurter Salzwerkes F. Bischof.

Seiner Beschreibung [1]) fügte er zwei Analysen von G. König bei, die im Mittel ergaben:

Magnesium	11,86	Proc.
Chlor	35,04	„
Wasser, indirect best. [2])	54,72	„
	101,62	

Krystallform des nadelförmigen Salzes monoklinisch.

Rechtwinkelig zwischen Steinsalz eingeschaltet ist der Bischofit meist stengelig abgesondert, wasserhell und durchsichtig.

Sehr zerfließlich.

Spec. Gew. 1,65.

Härte 1,7.

Splitterchen desselben zeigen unter dem Mikroskop oft Steinsalzwürfel, sowie zahlreiche Gasporen, die beim Auflösen desselben ein lebhaftes Knistergeräusch verursachen.

1 Thl. Bischofit löst sich in 0,25 Thln. kalten Wassers und in 2 Thln. Alkohols.

---

[1]) Ochsenius, Die Bild. d. S., S. 156.
[2]) Bemerk. von mir, Arch. d. Ph. 8, 4. Heft, 1877.

Bildung der Salzlager mit Hinsicht auf das Staßfurter Vorkommen[1].

Bischof stellte zuerst eine annähernde Berechnung der Bestandtheile des Staßfurter Salzlagers für die damals erschlossene Mächtigkeit von 490 m auf und zog diese in Vergleich mit der mittleren Zusammensetzung des Meerwassers.

Von den auf folgender Seite angegebenen Analysen des Meerwassers sind nur die vier ersten als Repräsentanten des Gesammtmeeres anzusehen.

Der Droomiahsee wird durch ihm benachbarte Steinsalzlager ernährt und auch die Zusammensetzung des Wassers der Ostsee spricht für eine Zufuhr von vorwiegendem Chlornatrium; das Todte Meer ist aber bereits in den Zustand einer Mutterlauge gelangt, welche zugeführtes Chlornatrium, vermengt mit dem vom Jordan mitgebrachten Kalkmergel, am Boden niederschlägt und so Veranlassung zur Bildung eines Salzthones giebt, wie ähnliche in den Salzburger Salinen ausgebeutet werden.

Von den für Brommagnesium angegebenen Zahlen dürften wohl nur die von Regnault und Boussingault richtig, die anderen aber zu hoch sein.

Durchschnittliche Zusammensetzung des Staßfurter Salzlagers nach Bischof.

	Angenommene Mächtigkeit	Anhydrit	Polyhalit	Kieserit	Steinsalz	Carnallit	Chlormagnesium-hydrat
Carnallitregion	42 m	—	—	16	25	55	4
Kieseritregion	56 m	2	—	17	65	13	3
Polyhalitregion	62 m	0,7	6,6	—	91,2	—	—
Anhydritregion	330 m	5	—	—	95	—	—

[1]) Ueber diesen Gegenstand wurden von mir bereits im Arch. d. Ph. 22, 4. Heft 1884, sowie in der Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preuß. Staate, 1885, Heft 1, Abhandlungen geliefert.

	1. Atlantisches Meer 20° 54′ N. Br. 40° 44′ W. L.	2. Nordsee 57° 9′ N. Br. 3° 8′ Ö. L. v. Greenw.	3. Stilles Meer 25° 11′ S. Br. 93° 24′ W. L.	4. Mittlerer Gehalt des Meerwassers nach	5. Ostsee	6. See von Droomiah im nordwestlichen Persien	7. Todtes Meer
Analytiker	v. Bibra	v. Bibra	v. Bibra	Regnault	Pfaff	Hitchcock	Boussingault
Salzgehalt in 100 Thln. des Wassers	3,47	3,44	3,47	3,53	1,77	20,55	22,77
Chlornatrium	76,70 Proc.	74,82 Proc.	75,28 Proc.	76,49 Proc.	84,70 Proc.	92,70 Proc.	28,53 Proc.
Chlorkalium	4,00 „	3,80 „	3,34 „	1,98 „	—	—	7,08 „
Chlormagnesium	8,47 „	10,54 „	9,83 „	10,2C „	9,73 „	2,53 „	47,12 „
Brommagnesium	1,08 „	0,97 „	1,03 „	0,06 „	—	—	1,45 „
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	15,63 „
Magnesiumsulfat	5,20 „	5,15 „	5,90 „	6,51 „	4,96 „	3,89 „	0,19 „
Calciumsulfat	4,60 „	4,72 „	4,67 „	3,97 „	0,13 „	0,88 „	—
Zweifach kohlensaurer Kalk	—	—	—	0,08 „	0,40 „	—	—
Kohlensaure Magnesia	—	—	—	—	0,08 „	—	—
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.	99,29 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Hieraus ergiebt sich ein procentischer Gesammtgehalt:

a. Nach Mineralien				b. Nach Salzbestandtheilen			c. Die Salze nach der mittl. Procentzahl für Chlornatrium im Salze des Meerwassers umgerechnet
Steinsalz	85,1	Proc.	=	Chlornatrium	85,1	Proc.	= 76,49
Anhydrit	3,7	„		Chlorkalium	1,7	„	= 1,68
Polyhalit	0,8	„		Kaliumsulfat	0,2	„	
Kieserit	3,3	„		Chlormagnesium	2,6	„	= 2,33
Carnallit	6,2	„		Magnesiumsulfat	3,1	„	= 2,78
Chlormagnesium	0,9	„		Calciumsulfat	4,0	„	= 3,59
				Gebundenes Wasser	3,3	„	=

Nach späteren Erfahrungen dürfte der Ueberschuß an Chlormagnesium in der Carnallitregion etwas geringer sein als Bischof ihn angab, dagegen würde man nun, nachdem das Liegende erreicht ist, die Zahl für das Steinsalz etwa um die Hälfte, und die für den Anhydrit um das Zwei- bis Dreifache zu erhöhen haben.

Dann würde sich im Vergleich zum Meerwasser, für Calciumsulfat ein Ueberschuß ergeben, für die übrigen Salze aber ein Verlust, der bei Weitem am bedeutendsten für Chlormagnesium, nur halb so hoch für Magnesiumsulfat und noch geringer für Chlorkalium sich stellen würde.

Eine directe Verdampfung des Meerwassers verdanken wir Usiglio[1]), welcher bei 40° C. Wasser des Mittelmeeres bis zu 35° B. verdunstete, wobei er die fractionsweise ausgeschiedenen Producte, sowie die hinterbleibende Mutterlauge dem Gewicht und der Zusammensetzung nach bestimmte.

Die Ergebnisse dieser sorgfältigen Arbeit sind in der Tabelle auf Seite 53 zusammengestellt.

Führt man in dieser Tabelle die Umrechnung des Bromnatriums auf Brommagnesium aus, so stellt sich die procentische Zusammensetzung des Salzgehaltes:

	1. Für das frische Meerwasser mit 3,77 Proc. Salzgehalt	2. Für die Lauge von 26,25° B. Vor Beginn des Chlornatriumniederschlages	3. Für die Lauge von 30,2° B. Am Ende des Gypsniederschlages	4. Für die Mutterlauge von 35° B.
Chlornatrium	78,88 Proc.	81,57 Proc.	52,30 Proc.	32,77 Proc.
Chlorkalium	1,34 „	1,38 „	3,86 „	6,30 „
Chlormagnesium	7,86 „	8,13 „	22,28 „	35,56 „
Brommagnesium	1,31 „	1,33 „	3,06 „	3,48 „
Magnesiumsulfat	6,57 „	6,80 „	18,50 „	21,89 „
Calciumsulfat	3,60 „	0,79 „	—	—
Zweifach kohlens. Kalk	0,43 „	—	—	—
Eisenoxyd	0,008 „	—	—	—
	99,998	100,00	100,00	100,00

[1]) Annal. de Chimie et de Phys. Ser. III. 27, 92 (1849).

Grade nach Beaumé	Volumen nach der Verdunstung und Krystallisation	Abscheidungen bei den verschiedenen Dichten, von einem Liter Meerwasser ausgehend								Spec. Gew.
		Eisenoxyd	Calcium-carbonat	Calcium-sulfat	Chlor-natrium	Magnesium-sulfat	Chlor-magnesium	Brom-natrium	Chlor-kalium	
3,5°	1,000	—	—	—	—	—	—	—	—	1,0258
7,1°	0,533	0,0030	0,0642	—	—	—	—	—	—	1,0506
11,5°	0,316	—	Spur	—	—	—	—	—	—	1,0820
14°	0,245	—	"	—	—	—	—	—	—	1,1067
16,75°	0,190	—	0,0530	0,5600	—	—	—	—	—	1,1304
20,6°	0,1445	—	—	0,5620	—	—	—	—	—	1,1653
22°	0,131	—	—	0,1840	—	—	—	—	—	1,1786
25°	0,112	—	—	0,1600	—	—	—	—	—	1,2080
26,25°	0,095	—	—	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	—	—	1,2208
27°	0,064	—	—	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	—	—	1,2285
28,5°	0,039	—	—	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	—	1,2444
30,2°	0,0302	—	—	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	—	1,2627
32,4°	0,023	—	—	—	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	—	1,2874
35°	0,0162	—	—	—	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	—	1,3177
Summe der ausgef. Salze .		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	—	
Die in der Mutterlauge gelöst gebliebenen Salze					2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339	
Summe Beider		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339	
Directe Analyse d. Meerwassers		0,0030	0,1170	1,760	30,1830	2,5410	3,302	0,570	0,518	
Differenzen		—	+0,0002	—0,011	—0,4871	—0,0623	+0,0152	—0,0176	+0,0159	

Stellt man die Bestandtheile dieser Salzniederschläge und Laugen der vorher angegebenen Zusammensetzung des Staßfurter Lagers gegenüber, so ergiebt sich als erster Unterschied, daß die Natur, dank der langen Zeitdauer und der alljährlichen Unterbrechung des Vorganges, die einzelnen Salze theils durch nachträgliche Wasserentziehung, theils durch Combination unter einander zu Mineralien umgestaltete, die in Folge der herbstlichen Zufuhr frischen Meerwassers lange Zeiträume hindurch in regelmäßigem Wechsel neben einander auftreten.

Das Calciumsulfat, welches bei der künstlichen Verdampfung bald vollständig abgeschieden ist, tritt, durch die nämlichen Verhältnisse bedingt, im Staßfurter Salzlager auch noch in den eigentlichen Mutterlaugensalzschichten auf.

Das eben Gesagte findet eine weitere Anwendung auf die, eine Verdampfung im Großen bietenden Meersalinen, unter welchen wiederum die an südlichen Küsten Frankreichs etablirten, sogenannten Salzgärten (marais salants) den eingehenderen Vergleich mit der Entstehung der Salzlager zulassen.

Seit Balard 1826 das Brom entdeckte, hatte er sich lange Jahre hindurch Bemühungen zur rationellen Aufarbeitung des Meerwassers und seiner Mutterlaugen gewidmet.

Später hat namentlich Merle zu Giraud auf der Insel Camargue im Rhonedelta durch mehrfache weitere Vervollkommnung der Methode diese Industrie lebensfähig zu erhalten gesucht und ist sie zur Zeit nur hier im Gange.

Die dort aus dem Meerwasser producirten Salze finden theilweise in einer zugehörigen, bedeutenden, zu Salindres bei Alais gelegenen chemischen Fabrik[1]) (A. R. Péchiney & Co.) weitere Verarbeitung auf Soda, Aetznatron, Chlorkalk, chlorsaures Kali u. s. w.

Früher hatte man das in flache Teiche mit thonigem Boden eingelassene Meerwasser bis 28° B. freiwillig verdunsten lassen, die Lauge dann mit Hülfe von Eismaschinen behufs Gewinnung von Glaubersalz abgekühlt und darauf über freiem Feuer, später mit Hülfe des Porion'schen Verdampfofens bis 36° B. gebracht, wobei Kochsalz in feinem Zustande ausfiel und aus der Lauge beim Erkalten Carnallit auskrystallisirte.

Von der Staßfurter Concurrenz bedrängt, wurde die natürliche Verdampfung bis zu 35° B. in Anwendung gebracht. Nach G. Lunge's[2]) auf Grund eigener Anschauung gegebener Beschreibung arbeitet man dort gegenwärtig so, daß eine Dampfpumpe, die 1000 Liter per Secunde hebt, das Meerwasser in eine höher gelegene Lagune von 250 ha Fläche befördert, von der aus es eine Reihe Verdampfungsbeete durchfließt und zu einer Concentration von 25° B. gelangt.

Diese Beete haben nebst dem gemeinschaftlichen Sammelreservoir 1250 ha Oberfläche und von 16° B. ab scheidet das Meerwasser darin reichliche Mengen krystallisirten Gypses aus.

Weitere 60 ha Salzbeete (tables salantes) mit gestampftem Thonboden und von nur 30 cm Tiefe bringen die Salzlösung beim langsamen Durchlaufen in 10 cm tiefer Schicht von 25° auf 27° B.

---

[1]) Chem. Industrie 1880, S. 8. Beschreibung d. Fabr. v. H. Grüneberg.
[2]) Ebendaselbst 1883, S. 225.

Hierbei setzt sich, mit 25,6° beginnend, die beste Qualität des Salzes ab, im Tage etwa eine 1 mm starke Schicht, was eine Verdampfung von 6 bis 7 mm Wasser bedingt.

Die Gesammtschicht des während einer Saison angesammelten Salzes hat 3 bis 5,5 cm Stärke und ergiebt für die 60 ha etwa 50,000 Tonnen Salz, das man in Längshaufen von 7,5 m größter Höhe aufgestapelt, noch durch den darauf fallenden Regen etwas auswaschen und sich reinigen läßt.

60 ha Beete, die die Lauge nun von 27 bis 32,5° B. verdampfen, setzen trüberes, kleiner krystallisirtes Salz von 97 bis 91 Proc. Reingehalt und einer Beimengung von 0,1 bis 0,3 Chlormagnesium ab, welches am Ende der Campagne theilweise wieder in den Bassins gelöst wird.

Zur Verdunstung von 32,5 bis 35° B. dienen 7 ha Beete, in denen mit Bittersalz gemengtes Salz (sels mixtes) gewonnen wird. Die Mutterlauge bleibt nun den Winter über in 4 m tiefen mit Cementbeton ausgekleideten Reservoirs von 2 ha Oberfläche, wobei sie noch etwas Bittersalz abscheidet und dann in der Fabrik auf Carnallit und Chlorkalium weiter verarbeitet wird.

Bei ehemaliger weiterer freiwilliger Verdunstung hatte die Mutterlauge am Tage noch unreines Kochsalz abgesetzt und hiervon abgelassen während der Nacht schwefelsaure Kalimagnesia.

Der glatteren Arbeit halber zog man aber die künstliche Verdampfung vor. Noch praktischer bewährte es sich, nur die vom Carnallit abgehende Mutterlauge zu verdunsten, die von 39° B. an, fast nur noch Chlormagnesium enthält und bei 44° B. nach dem Erkalten krystallinisch gestcht. Durch Mengen derartiger kochender Lauge mit heißer Meereslauge von 35° B., schlug sich sofort ein feinkörniger Absatz von Kochsalz mit etwas Bittersalz nieder und die davon klar abgeheberte Lauge setzte beim Erkalten reinen Carnallit ab, welcher auf kaltem oder heißem Wege auf Chlorkalium verarbeitet wurde.

Das mit Bittersalz gemengte Salz (sels mixtes) wird durch Abkühlen mittelst einer Ammoniakeismaschine bis — 6° C. nach der Gleichung

$$„2\,NaCl + MgSO_4 = Na_2SO_4 + MgCl_2“$$

auf Glaubersalz verarbeitet. Um Letzteres wasserfrei zu erhalten, wird es mit 45 Thln. der sels mixtes gemengt, in einem cylindrischen Gefäß durch Dampf geschmolzen und in einer kleinen Centrifuge das abgeschiedene, wasserleere Glaubersalz (13 Tonnen im Tage) von der entstandenen Lösung des Bittersalz-Kochsalz-Gemenges getrennt.

Wie hier, mußte auch für die Bildung der Steinsalzabsätze ein allmäliges Nachfließen oder eine wiederholte Füllung stattgefunden haben, denn eine einmalige Füllung mit normalem Meerwasser hätte für das Staßfurter Salzlager ein Becken von etwa 45 000 m Tiefe vorausgesetzt.

Zahlreiche Beispiele für diesen Vorgang liefert das Becken des ehemaligen Sarmatischen Meeres, welches kurz vor der Jetztzeit sich von Wien bis zu den westasiatischen Steppenländern erstreckte.

Der westliche Theil desselben verdankt der einstigen Bedeckung mit Meerwasser die Fruchtbarkeit des berühmten Schwarzbodens, der jenen Länderstrecken

den Beinamen „Kornkammer Europas“ verschafft hat; der östliche Theil hingegen birgt als Ueberreste das Salzgebirge des Tschaptschatschi, sowie eine große Anzahl von Salzseen, die namentlich zwischen Wolga und Ural sich weit nach Norden erstrecken und durch ihre den Boden auslaugenden Zuflüsse immer neues Salz zugeführt erhalten.

Diese Seen bieten ein reiches Material für das Studium der Bildung von Salzlagern und einzelne haben am Boden bereits zahlreiche Salzschichten abgesetzt.

Göbel zählte bei einem Bohrversuch im Eltonsee bis zu $3^3/_4$ m Tiefe 100 Jahresschichten, die nach unten an Stärke und Härte zunahmen und zuletzt steinhart waren. Im Sommer scheidet dieser See Salzkrusten an der Oberfläche ab, die zu Boden sinken und im Spätsommer durch sich niederschlagendes Bittersalz und Mutterlaugensalze verunreinigt, eine Schicht lockeren, bitterschmeckenden und zerfließlichen Salzes bilden. Die Herbstregen und Zuflüsse frischen Salzwassers laugen dieses Salz aus und verdichten es, zugleich lagert sich eine Schicht schwarzen Salzthons darüber, eine bleibende Grenzscheide abgebend, auf die sich im nächsten Sommer ein gleicher Salzniederschlag auflegt.

So erklärt es sich, daß im Frühjahr, wo der See viel Flüssigkeit hat, dieselbe 13 Proc. Kochsalz und $10^1/_2$ Proc. Chlormagnesium enthält, während die im Herbst übrig bleibende geringe Menge der Mutterlauge nur noch 4 Proc. Kochsalz neben 20 Proc. Chlormagnesium aufweist.

Das Kaspische Meer, welches den größten jener Seen darstellt, erhält Salzzuflüsse von der Zusammensetzung eines dünnen Oceanwassers und doch findet sich in seinem, an die wasserarmen Steppen grenzenden östlichen Theil eine viel höhere Proportion an Mutterlaugensalzen, in Folge dessen von dort das an der Westküste so reiche Thierleben fast gänzlich gewichen ist.

Die Ursache dieser Verarmung an Kochsalz liegt in einem dort befindlichen, Adschi-Darja genannten Busen von 2000 bis 3000 Quadratseemeilen Oberfläche.

Eine Barre schließt diesen Busen fast vollständig vom Kaspisee ab, gewährt aber durch eine, Karabugas (schwarzer Schlund) genannte, freie Stelle dem Seewasser gerade noch so viel Einlaß, als die dort lebhafte Verdunstung seine Menge im Busen selbst verringert.

So entsteht im Busen ein Salzabsatz, dessen tägliche Quantität Schleiden[1]), den obwaltenden Verhältnissen angemessen, auf 420 Millionen Kilogramm veranschlagte.

Von der sich ansammelnden Mutterlauge gelangt ein Theil wieder in das Kaspische Meer zurück. Wo die verdampfende Schicht eine größere Tiefe besitzt, senkt sich die an der Oberfläche concentrirter gewordene Flüssigkeit zu Boden; in Folge dessen schließlich dort ein Zustand der Uebersättigung eintreten muß.

Auch an günstig gestalteten Uferstellen des Mittelländischen Meeres hat man mehrfach ein solches Einsinken nach der Tiefe des an flachen Stellen concentrirter gewordenen Meerwassers beobachtet, als dessen Resultat in der Meerenge von Gibraltar am Boden ein Strom salzreicheren Meerwassers austritt, während oben normales Oceanwasser zufließt.

---

[1]) Schleiden, Das Salz, S. 230 (1875).

Verhältnisse wie beim Adschi-Darja-Busen kommen mehrfach vor; Ochsenius[1]) will dieselben daher als Grundlage für das Entstehen aller Salzlager betrachtet wissen und nimmt ein Rückfließen der sich ansammelnden Mutterlauge am Boden über die Barre hinweg als Erklärung an, warum das Steinsalz meist relativ frei davon ist und so selten nur einen Hut von Mutterlaugensalzen aufweist. Die Challenger-Expedition entdeckte auch unterseeisch vier mächtige, wie Böhmen, ringsum von Gebirgswällen umschlossene Becken, deren Tiefe vom Kamme des Ringwalles ab im Mittel 3240 m betrug.

Gleichwohl würde eine derart directe Verbindung mit dem Meere nur ein weniger reines Salzlager und ein continuirlicher Zufluß auch nicht den regelmäßigen Wechsel der Producte erzeugt haben, welcher das Staßfurter Salzlager charakterisirt; ganz abgesehen davon, daß auch das Entstehen einzelner der Mineralien, namentlich des Polyhalits, nur durch einen intermittirenden Zufluß sich ungezwungen erklären läßt.

Ferner fordert das Allgemeinvorkommen der Salzlager eine überall wirkende Ursache der Hebung und Senkung; eine solche findet sich aber in der Reaction des feuerflüssigen Erdinnern gegenüber der erhärteten Erdrinde. Letztere hat in den Millionen Jahren, seit das organische Leben auf ihr gedeihen konnte, eine Temperaturerniedrigung von höchstens 50° C. erlitten, während der Erdkern in dieser langen Epoche mehrere 100° an Wärme verloren haben muß.

Die in Folge hiervon stärkere Zusammenziehung des Erdinnern mußte eine Runzelung der gegenüber dem Kern ja nur äußerst dünnen Schale hervorrufen.

Hierbei kamen aber leicht Brüche derselben zu Stande, die nun der inneren flüssigen Masse Austritt gewährten, ihrerseits aber durch den Verlust des Erdinnern wiederum zur Verstärkung der Faltenbildung beitrugen.

Des geringeren Widerstandes halber werden diese Falten meist in gerader Längsrichtung verlaufen, wovon die oft weit sich erstreckenden Längsreihen der Vulcane als ihrer Begleiter, das beste Zeugniß ablegen.

Bei der anfänglichen Heftigkeit dieser Bewegung werden die ältesten Runzeln an Intensität und Länge meist die jüngeren übertreffen; hiermit aber wuchs die Wahrscheinlichkeit, daß auch die Nachbarrunzeln die gleiche Richtung einschlugen und mit noch größerer Regelmäßigkeit mußte dies für später entstandene Zwischenfalten eintreten.

Zu Seiten der Runzeln entstanden so Längsmulden, die bei der bald größeren, bald geringeren Starrheit ihrer seitlichen Wandungen eine ungleichmäßige Ausbildung erlitten und hierdurch wieder in einzelne Becken zerfielen, welche eine Reinigung und selbst eine Vorverdampfung des meist wohl in der Richtung der Längsachse eintretenden Meereswasser gestatteten.

Unsere ältesten Gebirgszüge stellen diese ersten Runzeln dar und in den ihnen anliegenden Schichten spricht sich am besten die bald mehr jene hebende, bald viele Tausende von Jahren hindurch mehr die Mulden vertiefende Kraft aus, die, wenn sie endlich auch hier zu großen Widerstand fand, am Boden der Mulde eine weitere Falte entstehen ließ.

---

[1]) Ochsenius, Die Bildung der Steinsalzlager, 1877; auch weitere mündliche Vorträge hierüber.

Das thatsächliche Vorkommen der damals mächtigsten bekannten Salzlager zu beiden Seiten alter Gebirge, wie der Pyrenäen, der Karpaten, des Harzes, Thüringerwaldes u. s. w., erschien A. v. Humboldt freilich gerade als eine Bestätigung des vulcanischen Ursprunges derselben, zu dem er namentlich durch den steten Begleiter des Salzes, den Gyps, gekommen war. Im Innern seiner Ablagerungen fand sich letzterer immer wasserfrei als Anhydrit, dessen Entstehen auf nassem Wege man nicht annehmen zu dürfen glaubte.

Erst G. Bischof zeigte, daß die ebenfalls für vulcanisch gehaltenen, mit mächtigen Gypsstöcken immer verbundenen Schichtenaufrichtungen lediglich im Uebergang des Anhydrits zu Gyps ihren Ursprung fänden, da hierbei außer der Aufnahme von circa 20 Proc. Wasser auch das geringere specifische Gewicht des Gypses gegenüber dem des Anhydrits noch zur Vergrößerung des Volumens beitragen mußte.

Den unumstößlichen Beweis der nothwendigen Zusammengehörigkeit von Steinsalz und Anhydrit brachte aber erst die Erschließung des Staßfurter Salzlagers, welches seinen ersten Weltruf wesentlich mit dadurch erlangte, daß es auf das Deutlichste seinen Ursprung aus Meerwasser erkennen ließ.

Erst nach diesem Zeitpunkte gelang es Hoppe-Seyler[1]) und Rose[2]) auch experimentell den Nachweis zu führen, daß starke Salzlösung dem Gyps das Krystallwasser zu entziehen vermag.

Die früher allgemeinere Wasserbedeckung wurde zur Ursache, warum in den ältesten Formationen so selten Salzlager erhalten sind, daß aber die Bildungsneigung zu solchen auch damals bereits vorhanden war, dafür sprechen in der devonischen Grauwacke vorkommende Gypsabsätze, ebenso aber auch, wie Seite 71 erörtert wird, die Dolomite[3]), deren Auftreten sogar bis in die versteinerungsleeren Schiefer zurückreicht.

Daß diese Neigung aber gerade von der Zechsteinperiode ab so mächtig wurde, dürfte sich dadurch erklären, daß hier die Runzelung der Erdrinde vielleicht am schärfsten hervortrat und auch zu einem ruhigeren Stadium der weiteren Entwickelung gelangt war.

Zudem war das Klima jener Epoche auf der ganzen Erdoberfläche sicher ein dem tropischen vergleichbares und die vorhergegangenen Formationen hatten wohl auch eine gute Quantität des früher an der Oberfläche befindlichen Wassers aufgenommen. Schon die organischen Einschlüsse mußten ja große Mengen des letzteren mit begraben, und so wesentlich zur Auflockerung der Schichten beigetragen haben.

Die begrenzenden Seitenrippen für das Magdeburg-Harzer Becken wurden früher skizzirt; den Längsverlauf unterbrechende Knotenpunkte liegen vielleicht bei Kl. Paschleben und bei Hadmersleben, von wo aber der ernährende Zufluß her kam, wird man erst zu beurtheilen vermögen, wenn namentlich alle jüngeren

1) C.-Bl. 1866, S. 217.
2) Chem. Centralbl. 1871, S. 613.
3) L. v. Buch nahm noch die Magnesia als durch vulcanische Dämpfe gasförmig in diese Gesteine eingedrungen an.

Steinsalzlager dieses sowie der benachbarten Becken bekannt sein werden, wovon wir zur Zeit noch weit entfernt sind.

Das in dem Magdeburg-Harzer Becken abgeschlossene Meerwasser ließ zunächst während längerer Jahre nur Gyps niederfallen, dann trat Kochsalz daneben auf, welches durch Wasserentziehung den Gyps in Anhydrit überführte, seinerseits aber im Herbst durch hinzukommendes frisches Meerwasser wieder weggelöst wurde.

So entstand allmälig eine mächtige, das gesammte Becken auskleidende Grundbank von Gyps und Anhydrit.

Wären die Herbstregen allein hier thätig gewesen, so würden dieselben mehr fremdartige Stoffe mitgebracht haben; anderntheils geben ja Herbststürme, Hochfluthen u. s. w. die natürlichste Deutung für die alljährliche Zufuhr frischen Meerwassers ab.

So lange die entstandene Lauge eine gewisse Stärke noch nicht überschritten hatte, konnte im Herbst leicht ein Austausch concentrirter, salzreicherer Lauge gegen frisches gypsreiches Meerwasser, hiermit aber eine beliebige Verlängerung des Anhydritabsatzes vor sich gehen, so daß schon aus diesem Grunde die quantitativen Verhältnisse von Anhydrit und Steinsalz sehr wechselnde sein werden.

Durch Ansammeln concentrirterer Lauge, deren stärkste Antheile sich zu Boden senkten, vermochte endlich das Kochsalz zu widerstehen und die Jahresabsätze desselben nahmen immer mehr an Dicke zu; die in der Tiefe herrschende Uebersättigung vermittelte den Uebergang derselben in die spätige Form des Steinsalzes, wie Mohr dies zuerst nachwies.

Da das frische Meerwasser immer weniger freien Raum fand, mußten die Gypsabsätze mit der Zeit immer geringer werden.

Den letzten Antheilen des Sommersalzes mengte sich bereits etwas Gyps bei, die Hauptmenge desselben aber fiel in Berührung mit der starken Salzlauge zu Boden, nachdem bereits der Salzabsatz eine Unterbrechung erlitten hatte, und bildete so nach oben hin einen glatten Abschluß gegenüber der nächsten Jahresschicht frischen, reinen Salzes. (Siehe die Beschreibung der Anhydritschnüre S. 15.)

Mehrere Jahrtausende hindurch dauerte dieser Wechsel und die Jahresabsätze nahmen in den oberen Schichten eine durchschnittliche Stärke von 9 cm an.

Häufig blieb es bei diesem Stadium des Salzabsatzes, oder es trat auch wohl ein Wiederbeginn ein, wie er unter Zwischenlagerung von kalkhaltigen Schichten am Fuße des Staßfurter Lagers ausgesprochen ist.

Im Erfurter Salzlager findet sich sogar ein mehrmaliger Wechsel des Steinsalz- und Anhydritabsatzes; es folgten dort von oben nach unten:

1,41 m Steinsalz,
1,57 „ Anhydrit,
19,45 „ Steinsalz,
0,86 „ Anhydrit,
0,31 „ Steinsalz,
1,10 „ Anhydrit,
6,59 „ Steinsalz,

hierunter nochmals Anhydrit, dann Muschelkalk. Die 31 cm starken Jahresschichten der allein abgebauten untersten Steinsalzbank zwingen hier einen durch

Vorverdampfung des Meerwassers oder, was natürlicher ist, durch Wiederauflösung anderswo bereits abgesetzten Steinsalzes, begünstigten Salzablagerungsvorgang anzunehmen.

Schwache, aber sonst normale Jahresringe deuten dann auf Herbsteintritt frischen Meerwassers hin, stärkere Absätze werden aber entweder durch mechanische Einführung des bei der Wiederlösung skeletartig hinterbliebenen Anhydrits, oder auch durch Wiederauflösung einer Anzahl Jahresschichten und derartiges Ansammeln des eigenen Anhydritgehaltes entstanden sein.

Schritt bei Meerwasser die Concentration weiter vor, so mußte der Sommerabsatz von Steinsalz nach dem Herbste zu von vorwaltendem Bittersalz gefolgt sein, zu dem sich aus dem hinzukommenden frischen Meerwasser wiederum Gyps niederschlug.

Im Staßfurter Salzlager folgt dem Anhydrit der Polyhalit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $2CaSO_4 + 2H_2O$) als Einlage zwischen den Steinsalzabsätzen. Das in diesem noch vorhandene Kaliumsulfat gesellte sich dem Gyps und Bittersalz jedenfalls derart bei, daß bereits mit abgeschiedener Carnallit (KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$) durch die Herbstzufuhr frischen Meerwassers zunächst immer wieder zersetzt wurde, wobei die innige Berührung frei gewordenen Chlorkaliums mit dem Bittersalz Kaliumsulfat entstehen ließ.

Für diesen Vorgang, der wohl 5- bis 600 Jahre lang sich wiederholt haben mag, sprechen einzelne Bänke eines Gemenges von 44,4 Proc. Carnallit, 25 Proc. Kieserit und 30,5 Proc. Anhydrit, welche ohne vermittelnden Uebergang plötzlich im Hangenden der Polyhalitregion auftraten, die also sofort einen hohen Gehalt an dem eigentlichsten Mutterlaugensalze aufwiesen. Hier hatten besonders günstige Verdunstungsverhältnisse dem Steinsalz und Bittersalz bereits eine namhafte Menge Carnallit folgen lassen; gleicherzeit hatte aber auch die Mutterlauge an Quantität und Concentration beträchtlich zugenommen.

Der Mangel an Steinsalz in diesen Bänken spricht dafür, daß außerdem mehrere Jahre hinter einander die Zufuhr frischen Meerwassers im Herbst unterblieb oder sehr gering war. Dagegen brachten die Herbstregen mechanisch Anhydrit mit, welchen sie den von Flüssigkeit entblößten Seitentheilen des Beckens entnahmen. So bildete sich zwar eine dünne Schicht überschwimmender, schwächerer Lauge, der Carnallit blieb aber hiervon unberührt, vielmehr entzog die ihn schützende Ansammlung starker Mutterlauge nun auch dem Bittersalz den größten Theil seines Krystallwassers und wandelte es in Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$) um.

Experimentell führte Precht[1]) den Nachweis, daß beim Verdunsten einer concentrirten Lösung von Chlormagnesium oder rascher beim Sieden derselben das zugesetzte Magnesiumsulfat nicht als Bittersalz, sondern als Kieserit abgeschieden wird.

Das vom Regen mitgebrachte Calciumsulfat entstammte wahrscheinlich einer in Gyps übergegangenen Verwitterungskruste des Anhydrits, wurde aber in Berührung mit der concentrirten Lauge rasch wieder zu Anhydrit rückgebildet. Bei der nunmehrigen Unlöslichkeit beider Stoffe war die Möglichkeit der Bildung des Polyhalits plötzlich abgeschnitten.

---

[1]) Ber. Chem. Ges. 14, 2131.

Als die nächsten Herbstjahreszeiten den frei gewordenen Raum des Beckens mit frischem Meerwasser erfüllten, ließ auch dieses eine Grundschicht der Mutterlauge unberührt, unter deren Schutze weiterhin Carnallit abgesetzt und Kieserit gebildet wurde. Daneben trat aber der Quantität des aufgenommenen frischen Meerwassers entsprechend, Steinsalz in anfangs wieder sehr überragender, allmälig jedoch immer mehr zurücktretender Proportion auf, bis im Verlauf von etwa 500 Jahren der Carnallit wieder das Uebergewicht errang und während weiterer 500 Jahre auch behauptete, weil durch zunehmende Ansammlung der concentrirten Mutterlauge frisches Meerwasser nur geringen freien Raum fand.

Die graue Farbe dieses Steinsalzes, sowie seine kaum noch spätige, mehr verworren krystallinische Beschaffenheit deuten an, daß dasselbe mehr als Herbstproduct durch chemischen Niederschlag aus weniger concentrirtem Meerwasser in Berührung mit der Mutterlauge niederfiel und so mitgebrachte organische Theile zu Boden riß.

Daß schon die Temperatur heißer Sommertage unseres Klimas genügt, um bei langsamer Verdunstung, ohne Kochen, Carnallit und selbst Chlormagnesiumhydrat zum Krystallisiren zu bringen, habe ich früher[1]) mikroskopisch und später auch durch Versuche mit größeren Mengen nachgewiesen (siehe S. 34).

Ob der in den Tropenländern so merkliche Unterschied zwischen Tages- und Nachttemperatur, der natürlich nur in den obersten Schichten zur Wirkung kam, die Krystallisation des Carnallits begünstigte, muß dahingestellt bleiben, doch ähnelt die Form der Krystalle, in die sich Stücke besonders reinen Carnallits hier und da zerlegen lassen, weniger den in den Fabriken durch rasche Abkühlung gewonnenen als vielmehr den rundlichen, vielflächigen Formen, unter welchen sich derselbe öfters aus freiwillig in der Grube entstandenen Laugen abscheidet. Abbildung dieser Krystalle siehe Seite 34, Fig. 13.

Der Carnallitabsatz war immer noch im besten Gange und eine mächtige Schicht vorherrschend chlormagnesiumhaltender Mutterlauge stand über den Kalisalzen, als der Thonschlamm hinzukam, der mit den organischen Stoffen zu Boden sank und, in den Salzthon umgewandelt, bei seiner Mächtigkeit von 8 m weiterhin auch ohne die Mutterlauge das Salzlager vor Wiederauflösung zu schützen vermochte.

Der spätere Verlust dieser Mutterlauge, sowie der im Beginn des Salzabsatzes stattgehabte Austausch von Chlornatrium gegen Gyps erklären in ungezwungener Weise die im Staßfurter Salzlager vorhandenen relativen Mengenverhältnisse der einzelnen Substanzen, wie dieselben S. 52 dargestellt wurden.

Ueber die Umwandlung, welche der Thonschlamm in Berührung mit der concentrirten Mutterlauge erfuhr und über den Einfluß, welchen dabei entstandene Producte auf die Mineralien secundären Ursprungs ausübten siehe S. 24 u. 64.

Das Vorwalten der Magnesia im obersten Theile des Salzthones läßt sich am besten derart deuten, daß hier nur noch das leichter zersetzbare Kalksilicat durch Chlormagnesium unter Abscheidung von Magnesia zerlegt wurde; vielleicht weil zuletzt zu viel Thonschlamm auf einmal hinzugekommen oder weil die Mutter-

---

[1]) Arch. d. Pharm. 7, 4. H., 1877.

lauge inzwischen theilweise schon weggeführt worden war. Das Auftreten des Magnesiumcarbonats in der obersten Schicht, sowie sein geringes Eindringen nach unten, zeugen am klarsten dafür, daß hier eine nachträgliche Umwandlung freier Magnesia durch von oben her gekommenes kohlensäurehaltiges Wasser sein Entstehen veranlaßten; allerdings konnte hier auch Calciumcarbonat im Spiel gewesen sein, ebenso könnte der großkrystallisirte Anhydrit der oberen Regionen seine besondere Form einer langsamen Umsetzung von Bittersalz mit dem immer nur allmälig frei werdenden Chlorcalcium verdanken.

Die kurz wellenförmigen Beugungen, welche namentlich die härteren Bänke des Steinsalzes und Kieserits im Staßfurter Lager aufweisen, lassen auf das Deutlichste den seitlichen Druck erkennen, dem die erhärteten Schichten in Folge der Formveränderung des Beckens ausgesetzt waren. Bei der relativen Weichheit und Nachgiebigkeit des Carnallits treten die Windungen des Kieserits hier am auffälligsten hervor. In einzelnen Fällen könnten dieselben allerdings auch so entstanden sein, daß an der Oberfläche der schweren Lauge ausgeschiedene Bittersalzkrusten vom Winde faltenförmig über einander geschoben wurden und in dieser Lage dann ihr Dickenwachsthum und die Ausfüllung der Zwischenräume mit Carnallit vor sich ging.

Die allmälige Vertiefung des Beckens brachte es mit sich, daß das Salzlager im Querschnitt die Form einer Mondsichel annahm und nur in seinem mittleren Theile von den Mutterlaugensalzschichten überdeckt wurde.

Die Fortsetzung der nämlichen Bewegung setzte aber auch die seitlichen Randtheile, also zunächst die Anhydritunterlage, dann aber auch die Regionen des Steinsalzes und Polyhalits der Heraushebung und Zerstörung aus.

Aus der Wiederauflösung dieser Formationen, sei es an einer Randpartie, sei es in der Längsfortsetzung der Mulde, rührt das obere Steinsalzflöz mit seinen besonderen Vorkommen her, wie ich dies früher schon in Uebereinstimmung mit Precht a. a. O. bewiesen zu haben glaube[1]).

Ein der Art erleichterter Zutritt der Tagewasser dürfte aber auch im Allgemeinen die Ursache abgeben, warum so selten Mutterlaugensalze über dem Steinsalz erhalten sind.

Die mächtige Anhydritdecke, als unteres Glied des oberen Steinsalzflözes, ist in ihren unteren Theilen vielleicht noch als chemischer Niederschlag entstanden, wie Ochsenius dies schon annahm, da möglicherweise damals erst zudringendes Meerwasser den Rest der concentrirten Mutterlauge wegführte und einen Gypsabsatz an deren Stelle hinterließ. Für den oberen Theil erscheint ein Entstehen aus mechanisch hinzugeführtem, skeletförmigem Anhydrit natürlicher, weil nur solcher im Stande war, die dünenförmigen Anhäufungen zu bilden, deren Verlauf genau auf eine in der Längsrichtung des Beckens herkommende Wellenbewegung hinweist.

Ueber dem Anhydrit, die Wellenthäler desselben erfüllend, setzte sich der Anhydrit- und Polyhalitregion entstammendes Steinsalz ab, in welches regellos Antheile des als Skelet frei gewordenen Anhydrits und Polyhalits, theils in

[1]) Arch. d. Pharm. 219, 2. Heft, 1881.

kleinen Brocken, theils zu mächtigen Linsen zusammengeführt, mit eingeschwemmt wurden. Da wo Polyhalit mit circa $^1/_3$ seines Gewichtes Anhydrit gemengt zusammen kam, entstand durch nachträgliche, innigere Verbindung der Krugit, (K_2SO_4, $MgSO_4$, $4CaSO_4 + 2HO_2$).

Das aus meiner Voraussetzung hervorgehende Auftreten variabler Gemenge von Polyhalit und Anhydrit, in denen die nachträgliche engere Verbindung theilweise noch nicht stattgefunden hat, scheint sich in der That bewahrheitet zu haben.

Bei der Unlöslichkeit des Anhydrits namentlich gegenüber einer Salzlösung konnten nur die löslicheren Bestandtheile des Polyhalits jene schwache Andeutung von Jahresringen hinterlassen und die etwa 30 cm betragende Entfernung dieser von einander, sowie die nicht spätige, sondern mehr körnige Beschaffenheit dieses Steinsalzes, spricht für die rasche Verdunstung in wenig tiefer Schicht einer gesättigten Salzlösung.

Aus der Zahl solcher Absatzringe schließend, nimmt Precht für die Bildung des oberen Steinsalzflözes einen Zeitraum von 250 Jahren in Anspruch.

Ueber diesem oberen Steinsalzlager wurden nun weiterhin etwas Anhydrit und rother Thon, sowie in großer Mächtigkeit die mehr oder weniger feinen und theilweise thonartig zersetzten Trümmerproducte krystallinischer Gesteine abgesetzt, aus welchen die gesammte Formation des Buntsandsteins besteht.

Ein fast überall anzutreffender Dolomitgehalt, sowie das häufige Vorkommen mikroskopischer Quarzbildungen, deren Körner zuweilen sogar das vorwiegende Material ganzer Bänke abgeben, lassen erkennen (s. Seite 23), daß mindestens die oberste und unterste Abtheilung des Buntsandsteins mit dem Meerwasser ebenfalls in innige Berührung kam, und daß letzteres zeitweilig auch concentrirter wurde, dafür liefern die jenen Abtheilungen eingelagerten Gypsvorkommnisse den sichersten Beleg.

Die häufig rothe Färbung der dort den Hauptbestandtheil ausmachenden bunten Mergel rührt aus zersetztem Eisensilicat her; daraus hervorgegangenes Eisenoxyd ist wahrscheinlich in krystallisirtem Zustande vorhanden. Geringe Behandlung mit Salzsäure läßt diese Färbung verschwinden und die schieferblaugraue Grundfarbe hervortreten.

Als über dem Sandstein auch der Muschelkalk und vielleicht noch weitere Schichten abgesetzt waren, entstand als fernere Runzelung oder secundäre Faltung der Egeln-Staßfurter Rogensteinsattel, der das Becken in seiner Längsrichtung in zwei Hälften theilte und durch theilweise Auflockerung und Bersten der Deckschichten, dem Tagewasser stellenweise Zutritt zu dem Salzlager verschaffte.

Bei der verschiedenen Härte dieser Schichten hatte die Aufrichtung derselben theils mit der Schichtung laufende Klüfte und Spalten verursacht, theils das innere Gefüge des weicheren Carnallits vollkommen zertrümmert.

In Westeregeln konnte man den Carnallit in Folge dessen durch den bloßen Druck der Hand in lauter feine Theilstückchen zerlegen. Diese Beschaffenheit aber war es, welche durch umsetzende Wirkung der Tagewasser entstandenen Salzlösungen gestattete, ihre festen Bestandtheile bis mitten im Salzlager in dort vorhandenen Hohlräumen abzusetzen.

Namentlich auch das ursprünglich schwammigfeinnadelige Krystallmagma des Staßfurtits (über dessen Ursprung siehe Seite 38) mußte nachträglich beim

Schwinden durch die ganze Masse hindurch theils nur feine Haarrisse, theils größere Sprünge und Hohlräume bilden, die, wenn die ursprüngliche Anlage des Knollens dazu neigte, auch schalenförmig auftreten und wenn zu verschiedenen Zeiten zugänglich, sich mit verschiedenen Salzen neben einander erfüllen konnten [1]).

Vom Rogensteinsattel her wurde zunächst die gesammte Carnallitformation ihrer löslicheren Bestandtheile beraubt, so daß nur durch Kieserit und unlösliche Antheile verunreinigte Steinsalzbänke hinterblieben.

Der Kieserit wurde nach seiner Ueberführung in Bittersalz gelöst und setzte sich, den größten Theil des Chlormagnesiums vor sich her drängend, mit dem Carnallit zu Kainit um. Siehe auch S. 91.

Als Nebenproduct entstand hierbei der meist in der Nähe oder unterhalb des Kainits in stärkerer Proportion auftretende Tachhydrit.

Sein Kalkgehalt entstammt vielleicht gypsgesättigtem Wasser, das die Auflösung des Kieserits vollbrachte; da dieses Wasser aber vom Salzthon herkam, ist es wahrscheinlicher, daß es schon von dort, aus der Silicatzersetzung herrührendes Chlorcalcium und das ebenfalls im Tachhydrit aufgefundene Ferro- und Ferrichlorid mitbrachte, so also direct mit Chlormagnesium in Verbindung treten, oder auch Carnallit zersetzend, Sylvin frei machen und Tachhydrit bilden konnte.

Wenn schon der Kainit mehr ein Gemenge darstellt, folgen der Deutlichkeit halber doch die Formeln für diese Umsetzungen, unter Weglassung des Krystallwassers der betreffenden Mineralien:

$$\underbrace{2(KCl, MgCl_2)}_{\text{Carnallit}} + 2MgSO_4 = \underbrace{(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2)}_{\text{Kainit}} + 2MgCl_2$$

Als Zwischenproduct:

$$CaSO_4 + MgCl_2 = MgSO_4 + CaCl_2.$$

$$CaCl_2 + 2MgCl_2 = \underbrace{(CaCl_2, 2MgCl_2)}_{\text{Tachhydrit}}$$

$$CaCl_2 + \underbrace{2(KCl, MgCl_2)}_{\text{Carnallit}} = \underbrace{(CaCl_2, 2MgCl_2)}_{\text{Tachhydrit}} + \underbrace{2(KCl)}_{\text{Sylvin}}.$$

Da wo die Bittersalzlösung vorwiegend mit Steinsalz zusammentraf, entstand Astrakanit [2]); in Westeregeln, wo durch den Salzthon vermittelt Gyps aus Anhydrit rückgebildet war, kam in gleicher Weise die Verbindung des Glauberits zu Stande:

$$2NaCl + 2MgSO_4 = \underbrace{(Na_2SO_4, MgSO_4)}_{\text{Astrakanit}} + MgCl_2$$

$$2NaCl + MgSO_4 + CaSO_4 = \underbrace{(Na_2SO_4, CaSO_4)}_{\text{Glauberit}} + MgCl_2$$

---

[1]) B. Schultze erklärt diese Seite 39 beschriebenen Vorkommnisse im N. Jahrb. f. Min. 1871, S. 844 durch Ueberwachsen des Staßfurtits und derart vor sich gegangene Umhüllung der Salzbestandtheile, was für die einfacheren Formen annehmbar erscheint und dem hier vorhandenen Tachhydrit einen mehr primären Ursprung zuweisen würde.

[2]) Näheres von mir über die Bildung des Astrakanits hier und in den zahlreichen Bitterseen nördlich vom Kaspischen Meere in Chem. Ztg. 9, 451.

Wo das Wasser durch mehr spaltenförmiges Eindringen noch keine Gelegenheit gehabt hatte Kieserit zu lösen, namentlich aber seinem prompten Absickern nach unten kein Hinderniß im Wege stand, wurde sogenanntes Hartsalz gebildet, indem durch Spaltung des Carnallits Chlormagnesium wegging und das Chlorkalium (Sylvin) mit dem Steinsalz und Kieserit hinterblieb.

Es widerspricht dies übrigens keinesfalls der Beobachtung von Prietze, daß sich Hartsalz da gebildet habe, wo der Carnallit arm an Kieserit, Kainit aber, wo er besonders reich daran gewesen.

Begünstigt durch den Hunderte von Jahren im Gange gewesenen Staßfurter Soolbetrieb, der durch seine Wassercirculation jedenfalls auch den wesentlichsten Grund zur Kainitbildung abgab (siehe hierzu S. 90, Fußnote 2), haben die Tagewasser, wie ich dies schon 1881 a. a. O. aussprach, das obere Steinsalzflöz auf einen größeren Bereich hin weggewaschen. Durch allmäliges Nachsinken der lockeren Schichten der Lettenschiefer konnte dies ohne auffällige Senkung vor sich gehen; wo aber die zwischenliegenden Kalk- und Rogensteinbänke sich stauten, mußten Hohlräume entstehen, die nur durch oberflächliche Umwandlung der Anhydritunterlage in Gyps in etwas ausgeglichen werden konnten, im Uebrigen aber mit Salzlösung erfüllt blieben.

Bei Bohrungen und Schachtabteufungen setzten mehrfach derartigen Ansammlungen entstammende Massen von Salzwasser zu; auch in der neunten Etage des Leopoldshaller Werkes erfolgte 1882 ein solcher Einbruch vom Salzthon her und überschwemmte sehr rasch die achte und neunte Sohle, von wo die in Berührung mit dem Carnallit in Chlormagnesiumlauge übergegangene Salzlösung damals in Kastenwagen zu Tage gehoben werden mußte.

Als ebendort das Einsickern solchen Wassers, von der dritten Sohle ausgehend, eine lebhafte Verwitterung und Schwächung der im Kalisalz stehen gebliebenen Pfeiler zur Folge hatte, kam, mit dem August 1881 beginnend, ein allmäliger Zusammenbruch der oberen Etagen bis zur fünften herab auf eine Ausdehnung von über 100 m im Geviert zu Stande.

Gegenüber dem verstärkten Zutritt des Wassers sah man sich nun gezwungen, nachträglich eine kräftige Wasserhaltung einzubauen; in Folge dessen entleerten sich aber einzelne der vorhandenen Hohlräume, die wegen des ehemaligen Staßfurter Soolbetriebes auf preußischer Seite zahlreicher vorhanden sein mögen als auf anhaltischer, und die erdbebenartigen Erschütterungen beim Einsturz der Etagen veranlaßten auch ihr Zusammenbrechen.

Hierdurch gaben sich an der Erdoberfläche mannigfache Senkungen kund, durch welche auch auf das preußische Gebiet herüberreichend, eine Anzahl von Gebäuden arg verzogen wurde, so daß man ganze Wände, Thüren und Fenstereinrahmungen absteifen und einige kleinere Häuser sogar räumen lassen mußte. Später folgten auch mehrere nicht unbedeutende Tagebrüche, die glücklicherweise bis Ende 1884 nur freies Feld betrafen. Der bedeutendste derselben trat in der Nacht vom 5. zum 6. October 1883 in der Nähe des dortigen Wasserreservoirs ein; er hatte einen Durchmesser von 20 m und eine Tiefe von etwa 18 m.

Wenn es auch möglich ist, daß an den Stellen, wo die Tagebrüche stattgefunden haben, auch die Anhydritdecke in Mitleidenschaft gewesen ist, so darf

man doch hoffen, daß das nach Nordwesten steilere Einfallen der Schichten dies weiterhin nicht mehr zulassen werde.

Inzwischen hat die gerade in der Achse liegende Staßfurter Johanniskirche zeitweilig ihrem Berufe entzogen werden müssen und der Fiskus hat sich erboten, die am meisten gefährdeten Wohnhäuser käuflich zu erwerben.

Leopoldshall hat, dem Vorgange des preußischen Werkes folgend, das Aussetzen der durch den Kalisalzbau entstandenen Hohlräume mittelst Steinsalz in kräftiger Weise in Angriff genommen und auch besondere Vorsichtsmaßregeln zum Schutze des nur in der neunten und zwölften Etage betriebenen Bergbaues auf Kalisalze angeordnet. Siehe Seite 83.

Ursprung der Meeressalze.

Mancherlei neuere Beobachtungen, zu denen namentlich die junge Wissenschaft der Astrophysik ihren Antheil beigetragen hat, lassen es nicht mehr umgehen, einen ehemals feuerflüssigen und vorher gasförmigen Zustand unseres Erdkörpers anzunehmen.

Da hierbei aber weder das Meer noch seine Salze in der jetzigen Form bestehen konnten, macht sich als Nachtrag eine Betrachtung über ihren Ursprung nöthig.

Entsprechend den jeweilig obwaltenden Bedingungen mußte die Verbindungsneigung der Elemente unter einander in jenen früheren Phasen verschiedentlich variirt haben.

Wie neuere Versuche von Lannoy und Hogarth erwiesen, haben Aluminium und Natrium und wohl auch weitere Metalle in sehr hoher Temperatur eine vorwiegende Verwandtschaft zum Wasserstoff; desgleichen giebt der Stickstoff mit glühendem Bor, Titan, Zink u. s. w. sehr feuerbeständige Verbindungen. Vom Schwefel war es schon früher bekannt, daß er in Weißglühhitze zum Eisen mehr Verbindungsneigung hat als zum Sauerstoff. Demnach konnte also in Berührung mit der weißglühenden Silicatschmelze der Erdrinde, Schwefeleisen eher bestehen als die meisten der Meeressalze.

Wie Versuche von G. Bischof nachweisen, würde namentlich Calciumsulfat hierbei zersetzt worden sein, während die Alkalisulfate sich schon besser gehalten haben würden.

Von den Chlorverbindungen zeigte sich Chlorcalcium am widerstandsfähigsten und auch Chlornatrium ging mit Granit oder Porphyr geglüht, theilweise in Chlorcalcium über; Chlormagnesium wurde hierbei gleichfalls zersetzt.

Wie jetzt noch, jedenfalls als Producte der Einwirkung zudringenden Wassers auf das feuerflüssige Erdinnere, Exhalationen von Schwefelwasserstoff und durch Oxydation hieraus entstandenem Schwefeldioxyd, mit den vulcanischen Eruptionen verbunden sind [1]), so mußten während der Bildung der ersten Erdrinde, diese Stoffe in viel intensiverem Grade aufgetreten sein.

---

[1]) H. Peterson (Ueber Vergangenheit, Gegenwart und Zukunft unseres Planeten. Wien 1882) nimmt an, daß in die Tiefe eindringendes Wasser dort in er-

Schwefeleisen und durch Oxydation des Schwefelwasserstoffs entstandenes Alkalisulfat fixirten den Schwefelgehalt; ersteres gab denselben später aber ebenfalls theilweise an lösliche Sulfate ab, soweit von oben her die Oxydation vorzudringen und die Schwefelmetalle in oxydische Erze überzuführen vermochte.

Wenn schon die Versuche von Lannoy und Hogarth zeigen, daß die Alkalichlorüre in hoher Temperatur unzersetzt flüchtig sind, so erscheint es doch in Gegenwart der Silicatschmelze und des Wassers natürlicher, anzunehmen, daß das Chlornatrium und Chlorkalium erst aus der Zersetzung der schwieriger flüchtigen Alkalisulfate hervorgingen, wobei Gyps als Nebenproduct entstand.

Bei der innigen Berührung mit Wasser, der die ältesten uns zugänglichen Gesteine, der Granit und Gneiß ausgesetzt gewesen sind, ist es nicht zu verwundern, daß wir durch Extrahiren derselben mit Wasser, sowie in den daraus entspringenden Quellen Alkalisulfate und daneben bereits Alkalichloride und Chlormagnesium auffinden.

Die Mikrostructur dieser Gesteine bestätigt dies Resultat, denn die Beobachtung von Dünnschliffen zeigt namentlich den Quarzbestandtheil derselben oft in unendlicher Zahl mit kleinen Poren durchsetzt, deren Inhalt zumeist Lösungen obiger Salze darstellt.

Hier und da kommt auch flüssige Kohlensäure in denselben vor, sowie aus der Lauge ausgeschiedene, kleine Krystalle von Chlornatrium und seltener solche von Gyps.

In fester Form wurde aber das Chlorcalcium als Bestandtheil des nadelförmigen Apatits, mikroskopisch in weiter Verbreitung in den Graniten nachgewiesen.

Die Kohlensäure scheint mehr als Product der erlöschenden vulcanischen Thätigkeit frei zu werden; in welchem Grade dieselbe aber damals zur Wirkung gelangt sein mag, dafür spricht eine Anzahl noch in der Jetztzeit thätiger, vulcanischer Kohlensäure-Exhalationen, von denen jede Millionen Cubikmeter dieses Gases innerhalb eines Jahres von sich giebt.

Mit Kohlensäure beladenes Wasser vermag außer obigen Salzen durch eine Zersetzung der Silicatbestandtheile auch Alkalicarbonat, sowie die Carbonate des Calciums, Magnesiums, Ferrooxyds und in geringer Menge auch Thonerde und Kieselerde aufzunehmen; letztere, wie H. Ludwig nachwies, immer noch in Verbindung mit geringen Mengen Alkali.

Durch Einwirkung von kohlensaurem Wasser unter Druck erhielt Struve[1]) aus den feingepulverten Graniten von Karlsbad und Rippoltsau, dem Klingstein (Phonolith) von Bilin, dem Feldsteinporphyr von Teplitz, künstliche Mineralsalz-

---

starrtem Zustande vorhandene Sulfide und Nitride, also namentlich Siliciumsulfid, Aluminiumsulfid und Bornitrid, zersetze und so unter Abscheidung von Kieselerde und Thonerde zum Freiwerden des in den vulcanischen Producten vorhandenen Schwefelwasserstoffs, der Borsäure und des Ammoniaks Veranlassung gebe, gleichzeitig aber auch die gesammte hohe Wärme hervorbringe, die bei den vulcanischen Erscheinungen zur Aeußerung kommt. Siehe auch O. Popp, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 8. 5.

[1]) Fr. Ad. Struve, Ueber Nachbildung der künstlichen Heilquellen 1826; siehe auch Vetter's Annal. d. Struv. Brunnenanstalten. Jahrg. 1841 u. 1842.

lösungen, die den aus jenen Gesteinen entspringenden Mineralbrunnen in der Zusammensetzung sehr nahe kamen.

Wie das Hinzukommen anderer Substanzen, z. B. des Gypses, oft eine große Rolle spielt, zeigte derselbe an dem Beispiele eines Phonoliths. Nach dem feinen Schlämmen, wobei ihm also die löslichen Salze zum größten Theile entzogen worden waren, ergaben 500 g desselben, durch wiederholte Behandlung mit Wasser und Gyps, 30 g Natriumsulfat, welches demnach durch Zersetzung von Alkalisilicat entstanden war.

Der analoge Vorgang ist es auch, durch welchen unter Mitwirkung der Kohlensäure die Bittersalzwasser von Püllna und Saidschütz gebildet werden.

Wenn den Mineralquellen, welche die basaltischen Züge als jüngst erstarrte Vulcane begleiten, neben der Kohlensäure, durch die Zugänglichkeit größerer Tiefe, oft auch noch erhöhter Druck und Wärme zu statten kommt, so hat die gewöhnliche Quellbildung, der jene Hülfsmittel nur in geringem Maße zu Gebote stehen, dagegen den Vortheil ihrer allgemeineren Verbreitung.

Um sich eine Vorstellung zu bilden von der Quantität löslicher Stoffe, welche die Flüsse dem Meere zuführen, braucht man nur den $^1/_{5000}$ bis $^1/_{6000}$ betragenden Durchschnittssalzgehalt derselben zu Grunde zu legen.

Danach werden die Flüsse innerhalb 5- bis 6000 Jahren, vom höheren specifischen Gewichte dieser Salze abgesehen, dem Meere soviel davon überliefern, als sie ihm während eines Jahres Wasser zufließen lassen.

Für die auffällige Eigenthümlichkeit, daß die Mineralquellen vorwiegend Natronsalze enthielten, während namentlich die älteren Gesteine, aus denen sie entsprangen, meist einen höheren Gehalt an Kalisilicat ergaben, fand Struve die Erklärung in der leichteren Zersetzbarkeit des Natronsilicats, die im Laboratorium auch bei der Einwirkung der Salzsäure sich documentirte und die gegenüber der Kohlensäure, nur von der des Kalksilicats noch übertroffen wurde.

Die Analyse von Phonolithen und Basalten, im frischen und verwitterten Zustande, ergab ihm für das frische Gestein ein bedeutendes Ueberwiegen des Natronsilicats, während im verwitterten Producte das Kalisilicat jenes quantitativ überragte.

Wie nachgewiesen ist, geht schon während der Abkühlung der geschmolzenen Lava eine Scheidung der inneren Theile vor sich; bei den basaltischen Gesteinen spricht sich dieselbe durch die Trennung in einen augitischen, durch Salzsäure nicht zersetzbaren und einen zeolithischen, in Salzsäure löslichen Antheil aus.

Wie es bei diesen jüngsten vulcanischen Gesteinen vorzugsweise der zeolithische Antheil ist, der vom kohlensauren Wasser zerlegt wird, so stellen die ältesten Gesteine, der Granit, Gneiß und Porphyr und die aus ihren Trümmerproducten entstandenen Schiefer, jenen schwieriger löslichen Rückstand dar, der nun reicher an Kalisilicat ist, aber auch gleicher Zeit mehr Kieselerde angehäuft hat.

Der hohe Gehalt an Kieselerde, wegen dessen man solche Gesteine als Acidite von den kieselerdeärmeren Basiten zu unterscheiden pflegt, wird noch erhöht durch den Quarz, in welchen die bei der Zersetzung des Silicats frei gewordene Kieselsäure überging und beim Gesteine hinterblieb.

Wie die Natur diese Zersetzung ausführte, dafür bietet noch gegenwärtig der Geysir auf Island ein deutliches Bild.

Das Gestein, aus welchem derselbe entspringt, ist sogenannter Palagonit, ein Basalttuff, der vorwiegend aus Glaskörnchen zusammengesetzt ist, die sich durch Einschluß zahlreicher mikroskopischer Gasporen als eine vulcanisch ausgeworfene Asche charakterisiren.

Bunsen zeigte nun, daß das heiße Wasser, dessen Temperatur er bei 21 m unter dem Wasserspiegel zu 127,5° C. fand, unter Mitwirkung der Kohlensäure die basische Glasmasse des Palagonits in unlösliches, saures (kieselsäurereiches) Silicat zerlegt, das thonartig zurückbleibt.

Druck und Wärme befähigen das gleichzeitig entstandene Alkalicarbonat, eine viel größere Menge Kieselerde mitzuführen, als es an der Oberfläche in Lösung zu erhalten vermag.

Der Ueberschuß scheidet sich daher dort gallertartig ab und erhärtet zu dem bekannten Kieseltuff (Opal, amorphe Kieselerde mit etwas Wassergehalt).

Wie Wasser allein, von hohem Druck und Wärme unterstützt, die scheinbar unlöslichsten Stoffe zu lösen und umzubilden vermag, zeigten schon die Versuche über Metamorphismus, welche Daubrée 1857 veröffentlichte. Bei 400° C. in geschlossenen Röhren operirend, erhielt derselbe aus Glaspulver krystallisirten Quarz, aus Kaolin Feldspathkrystalle.

Lannoy und Hogarth, die bei noch höheren Temperaturen arbeiteten, sahen, daß unter hohem Druck befindlicher Wasserdampf Kieselerde und Thonerde mit Leichtigkeit zu lösen und krystallinisch wieder abzuscheiden vermochte.

Schwer zersetzbares Thonerdesilicat und Magnesiasilicat stellen gewöhnlich das Endproduct der von Kohlensäure unterstützten Auslaugung dar.

Das Thonerdesilicat giebt neben fein vertheiltem Quarz den Hauptbestandtheil der Thone ab, welche bei seinem Vorwalten, wie in den Thonen der Steinkohlenformation, feuerfest werden, gewöhnlich aber nebenher noch unvollständig zersetzte, alkali- und kalkhaltige Silicate aufweisen.

Die von Magnesiumsilicat als Speckstein, Talk u. s. w. gebildeten Pseudomorphosen lassen oft alle Stufen der Umwandlung aus dem ursprünglichen Glimmer, Hornblende, Augit, Turmalin bis zum vollendeten wasserhaltigen Magnesiumsilicat erkennen.

Wo aber wie beim Granit eine Umlagerung unter Bildung großer Krystalle vor sich ging, da sind es die Berührungsstellen dieser, welche nach Versuchen von G. Bischof jene scheinbar widerstandsfähigsten Gesteine dem Eindringen und der weiteren Arbeit des Wassers und der Kohlensäure mehr aussetzen, als dies zahlreiche aus dem Wasser abgeschiedene Schichtgesteine, so beispielsweise dichter Kalkstein oder gewisse Schiefer, zulassen.

Nach einer Berechnung G. Bischof's genügt der 0,166 Proc. an Chlornatrium gleichkommende Chlorgehalt des Porphyrs zu Münster, aus einer zwei Meilen (14,84 km) dicken Erdkruste herausgezogen, um einem im Mittel 11 000 Fuß (3452 m) tiefen Meere seinen Chlornatriumgehalt von 2,5 Proc. zu liefern.

Bei der immer auf eine Wegführung von Basen hinauskommenden intensiven Wirkung des Wassers, durch Wärme, Druck und chemische Agentien wie Kohlensäure u. s. w. unterstützt, der diese Gesteine zur Zeit ihrer Bildung in höchst fein vertheiltem Zustande ausgesetzt waren, erscheint es ganz natürlich anzunehmen, daß die Schmelzmasse, aus der sie entstanden, an Basen und namentlich an Natron viel reicher war.

Ursprünglich dürfte sie der Zusammensetzung des Basalts oder heutiger basischer Laven nahe gekommen sein.

Die mächtigen Kalkabsätze der verschiedenen Formationen geben eine Andeutung dafür, wie viel andere Basen, namentlich Natron, gleicher Zeit entzogen worden sind; zudem reicht bereits die Schieferformation an die Hälfte der von Bischof zu Grunde gelegten Dicke der Erdkruste heran, so daß also eine viel größere mittlere Tiefe des Meeres ihren Salzgehalt und alle Salzablagerungen ihren, im Vergleich damit, geringen Bestand erhalten konnten.

Derart den Gesteinen entnommene Salze sind es nun, die durch einen noch täglich vor unseren Augen vor sich gehenden Austausch von Bestandtheilen, die Meeressalze, entstehen lassen.

In den Urgesteinen vorhandenes Chlorcalcium setzt sich mit den Alkalisulfaten zu Alkalichlorüren und Gyps um.

Kieselsaures Alkali sowie das aus ihm entstandene Alkalicarbonat gehen mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium ebenfalls in Alkalichlorür über und als Nebenproduct tritt kieselsaurer oder kohlensaurer Kalk resp. Magnesia auf. Entstandener Gyps wird mit kieselsauren Alkalien in Alkalisulfat und kieselsauren Kalk umgesetzt.

Von Kohlensäure gelöstes Magnesiumcarbonat giebt mit Chlorcalcium das im Meerwasser so stark vertretene Chlormagnesium und Calciumcarbonat, beim Hinzutreten von Gyps aber Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat.

Das Magnesiumsulfat wird endlich, mit Chlorcalcium zusammentreffend, bei einer gewissen Concentration Gyps niederschlagen und Chlormagnesium hinterlassen. Dabei verrichten die Pflanzen die Function, den meteorischen Wassern und Quellen vorwiegend Kalisalze zu entziehen, und so den Natronsalzen noch mehr zum Uebergewicht zu verhelfen, so daß also auch die mächtige begrabene Pflanzenwelt der Steinkohlenformation damals zur Reinigung der Gesteinslösung von Kalisalzen ihren Antheil beigetragen hatte.

Als Gesammtresultat des gegenwärtig vor sich gehenden Zusammenkommens solcher Salze finden wir, daß in den Flußwässern im Durchschnitt der Gyps mehr beträgt als die Magnesiasalze zusammengenommen, und die schwefelsaure Magnesia wiederum $1^1/_2$ mal soviel als das Chlornatrium und Chlorkalium vereinigt.

Da die Quellen zur Zeit aber vorwiegend sedimentäre Schichten auslaugen, darf diese von den Meeressalzen abweichende Zusammensetzung nicht Wunder nehmen.

Nach einer Berechnung von G. Bischof beläuft sich die dem Meere alljährlich durch die Flüsse zugeführte Menge Kochsalz auf etwa 327 060 500 Tonnen à 1000 kg und hiervon ist ein gewisser Bruchtheil erst durch oben geschilderte Umwandlungen neu entstanden, so daß eine allmälige Zunahme des Salzgehaltes im Meere annehmbar erscheint.

Daß erst in der devonischen Grauwacke und auch hier noch unbedeutende Gypsabsätze vorkommen, könnte man für ein nöthig gewesenes Ansammeln desselben, sowie der übrigen Meeressalze in Anspruch nehmen, jedoch würde auch die relativ leichte Löslichkeit des Gypses und die jener Zeit allgemeinere Wasserbedeckung eine Erklärung hierfür bieten.

Wie früher ausgesprochen, war das dem Meere zugeführte Magnesiumsulfat und Chlormagnesium erst secundär aus mit Hülfe von Kohlensäure gelöstem Magnesiumcarbonat entstanden.

In beiden Fällen war es die geringere Löslichkeit des Calciumcarbonats, welche die neuen Verbindungen zu Tage brachte.

Sobald aber die Kohlensäure nicht mehr die hervorragende Rolle spielen kann, ändern sich diese Verhältnisse und, beeinflußt durch die Gegenwart der Salze, wird das Calciumcarbonat löslicher und das Magnesiumcarbonat tritt nun vielfach an seine Stelle ein, wie zahlreiche Beobachtungen unter Einfluß des Meerwassers eine derartige Umsetzung haben constatiren lassen.

Nur soweit das thierische Leben mit seiner continuirlichen Abgabe frischer Kohlensäure in Thätigkeit ist, wird auch hier noch vorzugsweise kohlensaurer Kalk abgeschieden.

So enthalten lebende Korallen nur sehr geringe Mengen Magnesiumcarbonat, in abgestorbenen fand man dagegen bis zu 38 Proc. desselben.

Wird das Meerwasser durch Verdampfung concentrirter, so scheint dieser Vorgang der Dolomitbildung an Intensität zuzunehmen und der gegen Magnesiumcarbonat aufgenommene Kalkgehalt fällt als Gyps wieder zu Boden.

Weiter geht aber sogar, wie ich Seite 24 nachgewiesen, ohne Mithilfe von Kohlensäure eine Zersetzung von Silicaten vor sich, als deren Resultat mikrokrystallinisch abgeschiedene Kieselerde sowie Magnesia, Thonerde und Eisenoxyd in freiem Zustande auftreten können.

Rückwärts schließend, wird man den Mangel an organischen Resten in vorwaltend dolomitischen Schichten öfters durch die höhere Concentration zu erklären vermögen, die das Meerwasser hier erreicht hatte und die in den Gypsabsätzen und Zellenkalken des dolomitreichen mittleren Muschelkalkes eine Bestätigung findet.

Wo in Säure schwer löslicher Magnesit oder Dolomit mit dem gleichen Charakter auftritt, hat man zunächst die Entstehung aus Silicatzersetzung zu vermuthen, wobei die nachträgliche, mit Krystallisation verbundene Aufnahme der Kohlensäure die schwierigere Löslichkeit des Productes bedingt. Hierdurch erscheint aber ferner der Dolomitgehalt als ein Hinweis auf die Neigung zur Bildung von Salzlagern, die sonach bis in die versteinerungsleeren Schiefer zurück sich documentirt, während der Gyps, wie vorher gesagt, erst in den devonischen Schichten sicher nachgewiesen ist. (Ueber ein älteres Vorkommen siehe Seite 80.)

An dieser Stelle ist auch der Versuche Erwähnung zu thun, welche das in Gesteinen in Verbindung mit Kieselerde vorhandene Alkali direct zu extrahiren strebten.

Als besser lohnend wählte man hierzu die kalireichen Gesteine, so den durch Säuren am wenigsten zersetzbaren Orthoklas-Feldspath, der 10 bis 15 Proc. Kali enthält.

Noch Anfang der sechziger Jahre ließ sich D. Ward in London ein Verfahren patentiren, durch Glühen eines fein gepulverten Gemenges von Feldspath mit Flußspath, Kreide und kaustischem Kalke bis zur Bildung einer porösen Fritte, den Kaligehalt des ersteren als Potasche oder, je nach dem Verhältniß des Kalkes, auch als kaustisches Kali ausziehbar zu erhalten.

Später hatte C. Claus in England zur gleichzeitigen Verwerthung billiger Salzsäure den in vulcanischen Tuffen der Neuzeit in oft mehr als wallnußgroßen Krystallen vorkommenden Leucit ins Auge gefaßt, der sich in Salzsäure löst und einen meist 20 Proc. übersteigenden Kaligehalt aufweist.

Gegenüber dem von der Natur so handlich zubereiteten Material des Staßfurter Salzlagers mußten alle diese Bemühungen resultatlos verlaufen.

Kalisalzvorkommen zu Kalusz in Ostgalizien.

Wie in Deutschland, so wurde die Erkenntniß des hohen Werthes der Kalisalze auch anderwärts Veranlassung zur Nachforschung nach ähnlichen Vorkommen.

Nachdem K. v. Hauer 1863 bis 1865[1]) in den Mutterlaugen der nordalpinischen Salinen neben Chlornatrium nur äußerst geringe Mengen anderer Salze aufgefunden hatte, wurden nach Anregung des niederösterreichischen Gewerbevereins, auf Befehl des österreichischen Finanzministeriums Ende 1866 die galizischen Salinenproducte durch den Hauptprobirer D. Kripp zu Hall einer Untersuchung unterworfen.

Jene Salinen liegen in einem Hauptzuge am Nordostabhange der von Südost nach Nordwest sich hinziehenden Sandsteinerhebung der Karpaten, welche dem System des Jura und der Kreide (Grünsandstein) zugehört.

In den mit ihrer faltenförmigen Erhebung entstandenen Seitenmulden haben zur Zeit der mittleren Tertiärepoche (Miocen[2]) großartige Salzablagerungen stattgefunden, welche durch Fortdauer der faltenden Bewegung aber vielfach wieder herausgehoben und der theilweisen Zerstörung ausgesetzt wurden[3]).

So schmiegen sich ältere eocäne Tertiärschichten (Nummulitenkalk, Fucoidensandstein, Menilitschiefer) den Abhängen der Karpaten und ihrer parallelen Vorberge an, während namentlich in den muldenförmigen Vertiefungen die jüngeren miocänen Schichten erhalten sind, welche die Salzablagerungen einschließen. Siehe

---

[1]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst., 14, Heft 2.

[2]) Reuß, Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien 1867, S. 21 u. 36.

[3]) Im Wieliczkaer Werke ist die Faltung so scharf zum Ausdruck gekommen, daß die ursprünglich horizontal abgesetzten Salzschichten zu einer Reihe sich einander anschließender, schräg nach oben geöffneter, flacher Halbkreise aufgepreßt worden sind, deren Abbau die bekannten, domartigen Hohlräume hinterlassen hat.

das Idealprofil Fig. 21, welches rechtwinkelig zu dem Höhenzuge der Karpaten die Schichten durchschneidet.

Durch Einführung von Thonschlamm, sowie durch spätere Zerreißungen und Einwirkungen des Wassers ist der Gehalt an Salz und Gyps oft mehr oder weniger innig mit den sandigen Thonschichten verwachsen und diese erhielten den Namen Haselgebirge; immer aber ist bei den reineren Salzabsätzen (Spizasalz), welche in Wieliczka zur reichlichen Hälfte die linsenförmigen Massen weniger reinen Salzes umgeben, immer noch eine deutliche Schichtung erkennbar.

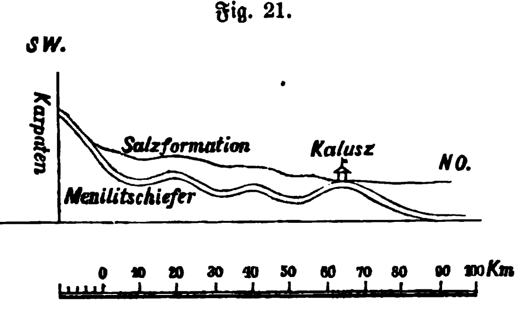
Nicht weniger als 59 durch Bohrungen nachgewiesener Steinsalzvorkommen und über 400 dieser Formation zugehörige Salzquellen begleiten so die beiden Seiten des Gebirges bis nach der Moldau hin.

Das bekannteste und großartigste dieser Steinsalzlager ist das von Wieliczka-Bochnia (das Magnum sal der Alten).

Hier wurden die Nachforschungen nach Kalisalzen im Hangenden Veranlassung zu den 1868 und 1880 erfolgten Wassereinbrüchen.

Etwa 300 km davon liegt in Ostgalizien, 25 km südwestlich von der Station Bursztyn der Lemberg-Czernowitzer Bahn, die alte ärarische Saline Kalusz.

Fig. 21.



Durch Auslaugung (Aussoolen) des dortigen Haselgebirges gewann dieselbe Sudsalz, dessen bittere Beschaffenheit öfters schon Gegenstand von Erörterungen geworden war.

In den fünfziger Jahren hatte H. Rose im blauen Steinsalz von dort Sylvin nachgewiesen und nun fand O. Kripp in mehreren Producten der dortigen Saline nicht unbedeutende Mengen Chlorkalium, die durch geringere, in den Mutterlaugen der benachbarten Salinen vorhandene Quantitäten desselben noch eine Bestätigung erhielten.

Die Kaluszer Soolen waren theilweise frei von Kalisalzen, theils enthielten sie neben 25 Proc. Kochsalz etwa $1/2$ Proc. Chlorkalium und 0,03 bis 0,04 Proc. Kaliumsulfat.

Von den Hüttenproducten war das erste Blanksalz frei von Kali, das mittlere Salz enthielt 0,022 Proc. Kaliumsulfat und 0,154 Proc. Chlorkalium.

Der Pfannenkern wies 1,037 Proc. Kaliumsulfat auf und die Mutterlauge 1,59 Proc. desselben.

Weitere Nachforschungen, an denen besonders Prof. Tschermak und der ebenfalls auf das dortige Kalivorkommen aufmerksam gewordene Fabrikdirector

Margulies sich betheiligten, ließen bald in den für Zwecke des bequemeren Aussoolens im Haselgebirge hergestellten Strecken den Sylvin als auch äußerlich schon durch seine wasserklare, röthliche oder milchblaue Beschaffenheit kenntliches Mineral neben dem Steinsalz auffinden. Siehe auf folgender Seite die Uebersicht der Kaluszer Bergproducte.

Namentlich in einer gewissen kluftartigen Schicht waren die Absonderungen gypshaltigen Salzes so reich an Sylvin, daß sie nach dem Innern zu diesen oft in ganz reiner Form enthielten, während sich nach außen Salzthon in zunehmender Proportion beimengte.

Bei der damaligen Leichtigkeit seiner Gewinnung fand sich 1867 das Aerar bereit, einem Consortium, dem Margulies sowie der Ministerpräsident Graf Potoki angehörten, den Rohsylvin mit einem garantirten Gehalt an 50 Proc. Chlorkalium zum Preise von 48 Pf. pro 100 kg für die industrielle Verwerthung zu liefern. Mindergrädige Producte wurden vielfach auf Anordnung der Steuerbehörde in die dortige Siwka, ein Nebenflüßchen der dem Dniester zulaufenden Lomnisza, versenkt.

Lediglich durch Klaubung und Handscheidung trennte Margulies dieses Rohmaterial in ein meist aus Salzwürfeln bestehendes Product von etwa 70 Proc. Chlorkaliumgehalt, welches, in Fässern versandt, in Simmering bei Wien zur Fabrikation von Kalisalpeter diente.

Das hierbei übrig bleibende, circa 25 Proc. Chlorkalium haltende Restproduct wurde gemahlen und als Düngesalz verkauft.

Während das Grubenfeld, soweit es aufgeschlossen, in seinen südöstlichen Theilen sich auffällig frei von Chlormagnesium und Magnesiumsulfat zeigte, entdeckte man bald in dem nordwestlichen Flügel desselben Kainit, der regelmäßig abgelagert, in Reinheit dem damals allein bekannten Leopoldshaller Vorkommen nahe kam, in Mächtigkeit dieses aber weit zu übertreffen schien.

Durch einen neuen Vertrag mit dem Aerar ging nun im Jahre 1868 der gesammte Kaluszer Bergbau und Salinenbetrieb, sowie das Recht der Brennholzgewinnung in den dortigen Forsten auf 40 Jahre an das Consortium über, wogegen dieses die Verpflichtung übernahm, jährlich 5 bis 10 Millionen Kilogramm Sudsalz zum festen Preise von 2 Mk. per 100 kg an die ärarischen Magazine abzuliefern.

Von dem Consortium erwarb die anglo-österreichische Bank diese Rechte und Pflichten nebst den bereits vorhandenen Fabrikanlagen, sie im Jahre 1869 einer Actiengesellschaft, der Kali-Bergbau und Salinen-Betrieb-Gesellschaft Kalusz überantwortend.

Einem von fachmännischen Autoritäten (v. Carnall, v. Cotta und Windakiewicz) für diese Gesellschaft entworfenen, gutachtlichen Berichte über das Kaluszer Vorkommen sind die idealen Profilskizzen Fig. 21 und Fig. 6 auf Taf. II entlehnt, wobei ich in letzterer zwei Skizzen zu einer vereinigt habe.

Am Nordhange einer mit den Karpathen parallel verlaufenden Tertiärmulde gelegen zeigt das Kaluszer Grubenfeld ein Streichen von hora 9, also ein nahezu der Richtung von Westnordwest nach Ostsüdost gleichkommendes.

Bergproducte der Saline Kalusz.

	I.		II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.	X.
	Kryst. Salze vom 1. Horizont des Ankehrschachtrichtes		Steinsalz mit Gyps und Thon	Kalisalz 0,47 m mächtig	Mitte des Salzflözes (Haselgebirge)				Liegendes des Salzflözes		
	a. rothe	b. blaue									
	Oberster Horizont		Mittlerer Horizont								Unterer Horizont
Chlornatrium . . .	29,993	63,871	91,675	38,803	91,511	91,526	91,412	89,112	91,040	89,621	86,950
Chlorkalium	63,012	36,111	—	54,924	—	—	—	—	—	—	—
Kaliumsulfat . . .	—	—	Spur	0,154	—	—	—	—	—	—	—
Natriumsulfat . . .	—	—	0,450	—	—	—	—	—	0,026	—	0,026
Calciumsulfat . . .	5,431	—	7,708	5,769	7,304	7,184	7,312	9,510	7,731	9,057	11,856
Chlormagnesium . .	0,135	—	0,236	0,092	0,841	0,634	0,804	0,959	0,731	0,971	0,814
Chlorcalcium . . .	0,336	—	—	—	0,013	0,019	0,011	0,022	—	0,049	—
Wasser bei 160° C. .	1,089	0,028	0,236	0,258	0,331	0,637	0,461	0,397	0,472	0,302	0,654
	99,996	100,010	100,305	100	100	100	100	100	100	100	100,300

Zu Muster I.: Die blaue Farbe folgt mehr den Kochsalzkrystallen; wo die Krystalle mit Thon in Berührung sind, zeigen sie meist eine rothe Farbe (Fe^2O^3) und damit verbunden einen hohen Gehalt an Chlorkalium. Letzteres kommt auch in reinen farblosen Krystallen vor, während im blauen Steinsalz sein Gehalt nur 4 bis 10 Proc. beträgt.

Muster II. stammt aus dem Hangendek der Hauptanlagen, III. aus einer 2,84 m mächtigen Hangendschicht und stellt ein von Eisenoxyd röthlich gefärbtes Gemenge von Sylvin- und Kochsalzkrystallen mit Thon- und Anhydritbeimengungen dar.

IV. bis VII. vertreten den Durchschnitt des mittleren Flözes, VIII. und IX. stammen aus dem Liegenden des mittleren Flözes.

In der nordwestlichen Fortsetzung dieser Streichungslinie wurde bis zu 60 km Entfernung in den Salinenproducten von Turzawielka, Morszyn und Stebnik die Anwesenheit von Chlorkalium erkannt und auch nach Südosten fanden sich in Holoscow und Strupkow bei Ottynia, sowie in Utorop, etwa 80 km von Kalusz entfernt, Andeutungen von Kalisalzen, ohne daß man jedoch an einem dieser Orte solche Salze in fester Form aufzufinden vermochte.

Das Einfallen der Schichten ist von oben her steil bis zu 50 und 60 Grad, verflacht sich aber nach der Tiefe zu, so weit man diese damals erreicht, bis auf 30 Grad.

Die im Querprofile Fig. 6, Taf. II, bei Schacht IV angegebene Schichtenfolge entspricht dem Befunde im nordwestlichen Kaluszer Grubenfelde, während rechter Hand die in den oberen Schichten davon abweichende Entwickelung in 195 m Entfernung nach Südosten angedeutet ist. Sylvin und Kainit sind in der mittleren Mächtigkeit ihres damaligen Auftretens angegeben. In Wirklichkeit wurde die Sylvinschicht von einer Anzahl einzelner Linsen gebildet, von denen einige bis zu 33 m Stärke besaßen und die unter einander durch schwächere Bänder in Verbindung standen, so daß die eigentliche mittlere Mächtigkeit kaum zwei Meter betrug. Dabei kam der durchschnittliche Reingehalt an Chlorkalium jener Zeit auf etwa 35 Proc. heraus, später aber nur noch auf 25 Proc. und weniger.

Von größerer Bedeutung war das Auftreten des Kainits, welcher bei seiner durchschnittlichen Mächtigkeit von 12 bis 14 Meter das Leopoldshaller Vorkommen bei weitem übertraf, wenn er auch im Reingehalt ein wenig hinter diesem zurückblieb.

Das von Leopoldshall in den Handel gebrachte Product enthielt etwa 68,6 Proc. reinen Kainit, in Kalusz wies jener Zeit der zweite Horizont im Mittel 57,8 Proc. und der dritte 55,8 Proc. Reingehalt auf.

Die nähere durchschnittliche Zusammensetzung dieser beiden Producte war:

	Im Horizont II.	Im Horizont III.
Kaliumsulfat	20,23 Proc.	19,52 Proc.
Magnesiumsulfat	14,45 „	15,09 „
Chlormagnesium	11,03 „	10,64 „
Chlornatrium	27,24 „	27,53 „
Calciumsulfat	2,85 „	0,52 „
Unlösliches (Thon u. Sand)	9,18 „	9,80 „
Wasser	15,02 „	16,90 „
	100,0	100,0

Da nun offenbar auch hier Sylvin und Kainit erst durch nachträgliche Umwandlung einer Ablagerung von Carnallit entstanden waren, so hatte die von verschiedenen Autoritäten ausgesprochene Vermuthung, daß mehr in der Tiefe, wohin das Wasser noch nicht gedrungen, das Kalisalz als entsprechend mächtiges Carnallitlager vorhanden sein werde, eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich; erhielt dieselbe doch eine scheinbare Bestätigung durch die Entdeckung mehrerer kleiner, dem Kainit anliegender Partien Carnallit.

Auf solche Hoffnungen hin war mit hohem Capital jene Actiengesellschaft gegründet worden, die namentlich im Anfange, Einrichtungen und Betrieb betreffend, manche Erfahrung sehr theuer bezahlen mußte.

Später übernahm A. Frank die obere Direction und ihm verdankt die sehr schön, aber auch in sehr großartigem Maßstabe angelegte Salpeterfabrik in Simmering bei Wien ihr neues Erstehen.

In Kalusz selbst traten dem Emporkommen der Werke Schwierigkeiten mannigfacher Art entgegen.

Zunächst eine Bevölkerung, die zwar bildungsfähig, aber nicht gewöhnt war mehr zu arbeiten, als zur Befriedigung ihrer sehr primitiven Bedürfnisse nöthig war; ferner die weite Entfernung von Werkstätten für die Beschaffung von Maschinen und Apparaten; endlich die Unsicherheit in der Gewinnung ausreichenden Rohsylvins, verursacht namentlich durch die Erweichung der Salzthonschichten in Folge des früheren Laugewerkbetriebes.

Wenn hierdurch das Rohmaterial [1]) sowie die Betriebskosten sich unverhältnißmäßig hoch stellten, so trat als weiteres ungünstiges Moment noch die große Entfernung von den Orten für den Vertrieb des Chlorkaliums (Wien und Stettin) hinzu.

Alles das wäre jedoch noch zu überwinden gewesen, wenn die Hoffnungen auf einen besseren Abbau nach der Tiefe zu sich bewährt hätten.

Statt dessen ging der Gehalt des Sylvinsalzes immer mehr zurück und dieses enthielt bald nur noch 25 Proc. Chlorkalium, daneben aber etwa 25 Proc. Chlornatrium und 50 Proc. Thon und Anhydrit und schließlich setzte es sogar streckenweise ganz aus und machte dadurch einen regelmäßigen Abbau und Fabrikbetrieb völlig illusorisch.

Auch der Kainit ging im Gehalt immer mehr zurück und verunreinigt durch Thon enthielt er nur noch 18 Proc. Kaliumsulfat oder 49,5 Proc. reinen Kainit. Bei diesem niederen Gehalte lohnte der weite Transport nicht mehr, so daß im Jahre 1874 nur 600000 kg desselben gefördert wurden. Seine Verarbeitung auf ein werthvolleres Product war auf genügend einfache Weise damals nicht gelungen.

In Folge dessen sah sich die Actiengesellschaft Kalusz 1875 zur Liquidation gedrängt, die bei dem hohen Capital ein sehr ungünstiges Ergebniß hatte.

Trotzdem liegt namentlich in dem dortigen Kainitlager immer noch ein Schatz begraben, der später wohl noch einmal seiner Hebung entgegensieht.

Durch Uebereinstimmung der Achsenrichtung von Südosten nach Nordwesten [2]) erscheinen die Karpaten und die sie begleitenden Salzmulden gewissermaßen wie eine jüngere Fortsetzung der norddeutschen Salzlager und liefern den Beweis, daß auch in jener, der Gegenwart so viel näheren Epoche noch Analoga zum Staßfurter Salzlager entstehen konnten.

---

[1]) Die Förderkosten für 100 kg Rohsylvin betrugen etwa 1,06 Mk.

[2]) Im Tagebl. der 57. Vers. deutscher Naturforscher 1884, S. 154 leitet Lossen beim Harz das Auftreten dieser Hauptrichtung vom Einflusse der zwischen ihm und den Karpaten liegenden Sudeten ab, während das westlich benachbarte rheinisch-westfälische Schiefergebirge dem Oberharz und dem südöstlichen Theile des Gebirges die Abweichung der Schichten von Südwesten nach Nordosten aufgeprägt habe.

Auch in den nordalpinen Salzformationen kamen sicher Mutterlaugensalze mit zum Absatz; einen Beleg hierfür giebt das dort häufige Vorkommen kleinerer Einschlüsse von Kieserit, Polyhalit, Simonyit u. s. w., deren krystallisirte Producte bereits bei den entsprechenden Staßfurter Mineralien, siehe Seite 31 u. 46 angeführt wurden.

Im Steinsalz von Wieliczka, wo freilich oft auf Fasergyps folgendes Fasersalz eine nachträgliche Einwirkung des Wassers zweifellos macht, bekundet das Vorkommen von Muscheln, Schnecken und Polythalamien einen Zusammenhang mit Meerwasser und in den zugehörigen Salzthonen fand Reuß über 150 Species der letzteren.

Beim Kaluszer Salzgebirge lagert der Kainit an der Stelle eines ehemaligen dem Staßfurter analogen Carnallitabsatzes; wie der Kainit ist aber auch der überliegende Sylvin erst wieder durch eine Zersetzung der nämlichen Carnallitschichten unter Trennung der Producte entstanden, die man sich in folgender Weise vorzustellen hat.

Bei der Erhebung des hierdurch aufgelockerten Carnallitlagers hatten die überliegenden Schichten wahrscheinlich einen Bruch erlitten, infolgedessen von oben her zwischen die Schichten gelangtes Tagewasser dort einen Abfluß fand und so wohl sehr rasch hintereinander die ganze höher gelegene Partie der Carnallitregion ihres Gehaltes an Chlormagnesium und des hierbei in feinster Form abgeschiedenen Chlorkaliums, nebst einer gewissen Menge Steinsalzes beraubte.

Nachgedrungenes Kieseritskelet hatte, dank seines hohen Ausdehnungsvermögens, dann die Oeffnung geschlossen, die sich nun durch Thon gänzlich verschlämmte, so daß der erst nach seiner Wasseraufnahme löslich gewordene Kieserit diesen Weg nicht mehr offen fand, sondern der Schichtung folgend zur Umwandlung des tiefer liegenden, noch unversehrten Carnallits in Kainit diente.

Etwa 200 m von da hatte die Salzlösung Vertiefungen gefunden, innerhalb deren sie nun während einer Reihe von Jahren wechselsweise Kochsalz und darüber Carnallit absetzte; Herbstwässer zerlegten wohl anfänglich zumeist den Carnallit wieder, aber dessen Chlorkalium blieb vom mitgebrachten Thon überdeckt erhalten und mengte sich dem Kochsalz bei.

Allmälig mußten aber die weiteren Absätze immer reicher an Carnallit werden und als endlich die mächtigere Schlammfluth hinzukam, welche die Decke des neuen Salzlagers bildete, trennte der zu Boden sinkende Thon gleich einem Filter die Salzmasse von der überstehenden Mutterlauge, welche durch Hinzukommen von Steinsalzlösung an angrenzenden Stellen ähnliche aber an Chlorkalium ärmere und weiterhin auch hiervon wieder gänzlich freie Salzschichten niederschlug.

Wurde bei dieser Bedeckung der Carnallit sofort zersetzt, so mußte die resultirende Temperaturerniedrigung dem vollständigen Hinterbleiben des Chlorkaliums günstig gewesen sein, jedoch lassen die vielen Klüfte und Hohlräume, welche der Ausbildung größerer Krystalle in so hohem Grade zu statten kamen, vermuthen, daß die schon innerhalb der Salzmasse 50 Proc. des Gewichts betragenden Zwischenlagen von Thon und Anhydrit theilweise den Carnallit als solchen überlagerten und daß erst nachträglich dem Letzteren der Chlormagnesiumgehalt entzogen wurde.

Daß Chlormagnesiumlauge mit dem bedeckenden Thon in Berührung gewesen und durch die S. 24 geschilderte Silicatzersetzung vielleicht schon dem Carnallit einen Gehalt an Eisenglimmer gegeben hatte, dafür spricht die von Eisenoxyd herrührende röthliche Färbung, welche fast überall dem Sylvin folgte und in der Nähe des hangenden Salzthones am intensivsten auftrat.

Bei dem vorgeschilderten Entstehen konnte überall-Steinsalz von Sylvin eingehüllt werden, wie es in der That dort vielfach vorkommt; das Gleiche wäre aber auch ohne die Gegenwart des Chlormagnesiums möglich gewesen, sobald Chlorkalium und Chlornatrium im Verhältniß von 1 zu 2 vorhanden waren, wie dies in den normalen Carnallitschichten oder im Hartsalz der Fall ist.

Eine vom Salzthon herkommende, nachträgliche Auswaschung würde auch hier, dank der Temperaturerniedrigung, vorzugsweise Chlornatrium weggeführt haben, könnte also ebenfalls die an Chlorkalium immer auffälligere Verarmung der weiter abgelegenen Salzabsätze erklären.

Tschermak (Sitzber. d. kais. österr. Ak. d. W. math. naturw. Cl. 63. Bds. 1. Abth., S. 305) sah diese Kochsalzeinschlüsse und die jedenfalls durch nachträgliche Umkrystallisation entstandene großkrystallinische Form, namentlich des Sylvins, als Schwierigkeit für die Deutung dieses Salzlagers an; über die von ihm beschriebenen, schönen Combinationen des dortigen Sylvins siehe S. 48.

Da bei den oben skizzirten Vorgängen die eigentliche Mutterlauge zum Absickern gelangt war, ist es nicht zu verwundern, daß eine durch B. Schultze sorgfältig bereitete letzte Mutterlauge der auf dem Sylvin beruhenden Kaluszer Fabrikation, die ich der Spaltung durch absoluten Alkohol und der Fällung beider Theile durch Platinchlorid unterwarf, von selteneren Metallen nur etwas Lithion[1]) erkennen ließ.

Vielleicht hätte man in einer vom dortigen Kainit hergestellten Mutterlauge daneben auch noch Rubidium, Cäsium oder Thallium entdecken können, wennschon ein Versuch mit dem Staßfurter Kainit diese Metalle nicht hatte auffinden lassen.

Inzwischen will J. Schramm (Obergymn. in Lemberg) im Sylvin von Kalusz Thallium und im dortigen Carnallit Thallium und Rubidium nachgewiesen haben.

Die Beschreibung der an das Sylvinvorkommen geknüpft gewesenen Industrie siehe weiter unten.

Anderweite ausländische Vorkommen von Kalisalzen.

Die Wiener Weltausstellung von 1873 war mit einer Reihe ostindischer Mineralproducte beschickt, unter denen eine Anzahl der Salzkette im Norden des Pentschab und zwar speciell den Mayominen bei Keora entstammender Salzvorkommnisse sich befand.

---

[1]) Die Beobachtung geschah durch Dr. Gänge, Specialist für Spectralanalyse an der Universität Jena.

Die dortige Salzformation soll sich unter silurischen Kalksteinen, Schieferthonen und Sandsteinbänken finden[1]), sie würde demnach die älteste aller bekannten Salzablagerungen darstellen.

Mehrere 100 m mächtige, hell scharlachrothe, gypsreiche Thone mit dolomitischen Bänken schließen in dicken Lagen Steinsalz, Gyps und die sonstigen Vorkommnisse ein. Neben Steinsalz in verschiedener Farbe und Form sollen dort Glauberit, Blödit, Epsomit (Bittersalz), Anhydrit u. s. w. sich finden.

Als hervorragendes Product wies der Catalog eine schwefelsaure Kalimagnesia nach, die in einer nahezu 2 m mächtigen Schicht stark eingestreut (thickly disseminated through a 6-feet zone) vorkommen sollte.

Die auffällige Zusammensetzung dieses Minerals, welche der Catalog zu:

Kaliumsulfat	38,00 Proc.
Magnesiumsulfat (Kieserit) . .	58,02 "
Chlorkalium (Sylvin)	3,80 "
Wasser	0,62 "
	100,44 Proc.

angab, bestimmte mich, T. Oldham, den Urheber jener Ausstellung, um Ueberlassung eines Musters zu ersuchen.

Das röthlichweiße, stark verwitterte Product ergab bei der Analyse:

Chlorkalium	4,19 Proc.	=	Sylvin	4,19 Proc.
Chlornatrium	6,38 "	=	Steinsalz	6,38 "
Chlormagnesium . . .	13,43 "	=	Chlormagnesium . . .	13,43 "
Magnesiumsulfat . . .	50,37 "	=	Kieserit	57,92 "
Calciumsulfat	4,00 "	=	Anhydrit	4,00 "
Unlösliches	3,80 "	=	Thon und Sand . . .	3,80 "
			Wasser	10,28 "
				100,00 Proc.

Gewichtsverlust:

a) über Schwefelsäure 0,80 Proc.
b) bei 100° C. . . . . 11,30 "
c) bei stärkerem Trocknen ging noch Wasser weg, doch traten auch Zersetzungsproducte auf.

Das aus dem Verlust berechnete Wasser stimmt also nahezu mit dem bei 100° C. gefundenen überein, dagegen würde das Chlormagnesium als Hydrat berechnet 15,28 Proc. Wasser verlangt haben.

Auffällig ist die hohe Proportion dieses Letzteren, von dem noch mehr als die Hälfte übrig bleiben würde, wenn man das gefundene Chlorkalium als Carnallit berechnen wollte, denn 4,19 Proc. Chlorkalium entsprechen nur 15,59 Proc. Carnallit mit einem Gehalte von 5,33 Proc. Chlormagnesium.

---

[1]) A. B. Wynne, Geology of the Salt-Range, Punjab. Memoirs. Geological Survey of India. Vol. 14 (1878).

Nach einer Veröffentlichung von Tschermak[1]) fand Barth dieses Salz aus einem Gemenge von Sylvin, Steinsalz und Kieserit bestehend, in welchem er die beiden ersten Producte durch ihre Spaltbarkeit und die Flammenreaction erkannte und vom Kieserit Stückchen bis zu 12 mm Durchmesser fand, die farblos waren, die Härte und Spaltbarkeit des Hallstätter Kieserits zeigten und genau den der Formel entsprechenden Wassergehalt ergaben.

Der in meinem Stücke vorhandene Gehalt an Chlormagnesiumhydrat dient als Bestätigung, daß es sich hier ebenfalls nur um Reste ehemals abgelagerten Carnallits handelt, welcher durch Wasserzutritt in Hartsalz umgewandelt wurde.

Soweit die bisherigen Aufschlüsse es ergeben, ist das Vorkommen ohne jede Bedeutung.

Aehnliche Reste von Carnallit und Mutterlaugensalzen wurden auch noch beim persischen Steinsalz von Maman gefunden, sowie in den Südparks von Colorado, jener meist aus fruchtbaren flachen Mulden bestehenden Gegend der Vereinigten Staaten, die südöstlich vom großen Salzsee gelegen, reich an Salz, Kohlen und Mineralien, einschließlich der edlen Metalle ist.

Sicher wird man mit der Zeit auch noch anderwärts ähnliche Funde machen, jedoch sprechen die bisherigen Reste mehr dafür, als ob die gute Erhaltung in ihrer gesammten Entwickelung, wie dieselbe in Norddeutschland auftritt, hier alleinstehend bleiben sollte.

Bergmännische Gewinnung der Salze[2]).

Bisher werden in größerem Maßstabe nur die Kalisalze und das Steinsalz abgebaut, so daß also die zwischen beiden liegenden Regionen unverritzt bleiben.

Die Schächte haben meist 4,5 m, der Schmidtmann'sche sogar 5,5 m lichten Durchmesser und wurden zuerst in Staßfurt nur mit Holz ausgezimmert, später aber allgemein bis zum Anhydrit mit einem Ring wasserdichten Mauerwerkes umgeben, um so das Zudringen des Wassers zu vermeiden und der Nothwendigkeit von dessen Hochbeförderung enthoben zu sein.

Wo man, wie in Aschersleben und Schönebeck, starken Wasserzutritt zu bekämpfen hatte, wurden die Wandungen streckenweise auch durch eiserne Tubbings abgedichtet.

Von den Schächten aus bilden Querschläge (*a*) (siehe Fig. 22, die Grundrißdarstellung nach F. Bischof) die Verbindung mit den Abbauen im Steinsalz und Kalisalz und setzen sich fort, so weit diese abbauwerth sind. Rechtwinkelig von diesen verlaufen dann, nach beiden Seiten dem Streichen des Lagers folgend,

[1]) Min. Mittheil. 2. Heft, S. 136.

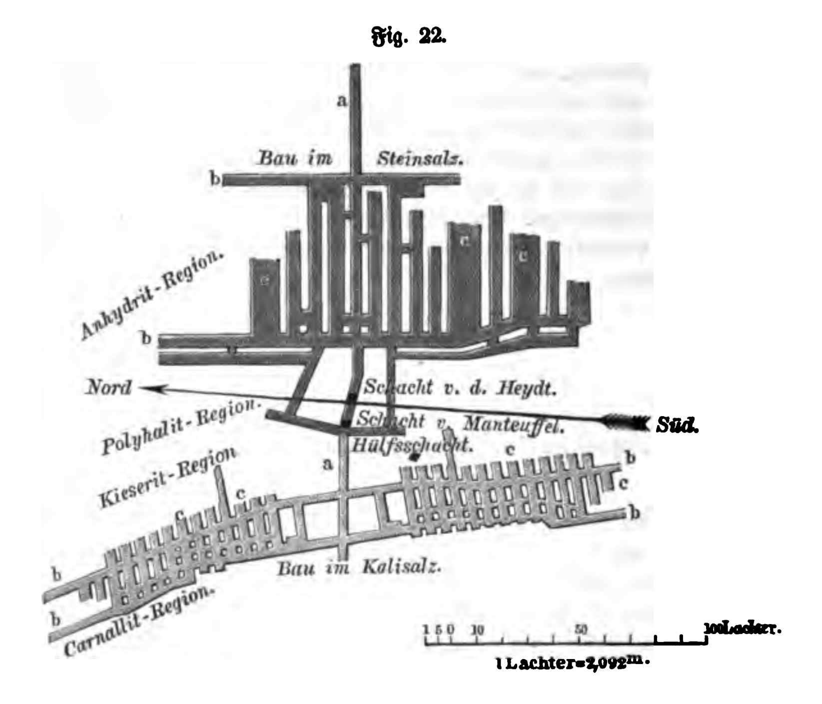
[2]) Abhandlung von Precht in der Festschrift des Vereins deutscher Ingenieure. August 1882.

die eigentlichen Abbausohlen oder streichenden Strecken (*b*), deren gewöhnlich mehrere parallel mit einander angelegt werden, soweit die Beschaffenheit der Salze nicht Abweichungen der Richtung nöthig macht.

Das zwischen den streichenden Strecken bleibende Abbaufeld wird nun durch die Abbauörter (*c*) durchquert, zwischen denen Pfeiler, sogenannte Bergfesten, in Breite von 6 m stehen bleiben. Die streichenden Strecken haben im Kalisalz mehrfach die Länge von einigen Kilometern erreicht, dazu hat man einzeln schon zwölf und mehr derartiger Sohlen übereinander angelegt.

Im Carnallit giebt man den Abbauörtern gegenwärtig meist 9 m Breite, während die Höhe derselben je nach dem Abstande der Sohlen zwischen 8 und

Fig. 22.



14 m schwankt, so daß man für die Decke oder Schwebe eine Stärke von 6 bis 8 m übrig behält.

Trotzdem hiermit nur 40 Proc. der Kalisalze abgebaut wurden, hat sich bei der allmäligen Verwitterung dieser Salze jene Methode doch nicht als sicher erwiesen; deshalb baut man im königlich preußischen Werke die Kalisalze gegenwärtig vollständig ab und setzt die entstandenen Hohlräume mit besonders für diesen Zweck im unteren Lager gebrochenem Steinsalz aus.

Die Gewinnungskosten erhöhen sich hierdurch um 12 bis 16 Pf. pro 100 kg Rohsalz.

Das Leopoldshaller Werk hat in der im Abbau begriffenen neunten Etage die gleiche Maßnahme getroffen und zur weiteren Sicherung soll in der zwölften

Etage zu jeder Seite des Querschlags ein Pfeiler von 50 m Stärke unverritzt bleiben, dahinter aber wird man Abbauquartiere von je 200 m Länge etabliren, die ihrerseits wieder durch 25 m starke Pfeiler von einander getrennt bleiben.

Auch ist dort gegen mögliche Wassereinbrüche unterhalb der fünften Etage ein gemauertes Reservoir von 1150 cbm Inhalt angebracht worden und die aufgestellten Pumpen vermögen 3350 Liter Wasser pro Minute zu heben.

Neuerdings haben die betreffenden Regierungen eine Verordnung erlassen, wonach die vom künftigen Abbau der Kalisalze herrührenden Hohlräume längstens binnen sechs Monaten vollständig, sei es mit Bergen, sei es mit Steinsalz, Rückständen von der Verarbeitung der Kalisalze, kalter Asche, Bauschutt oder dergl. versetzt werden müssen; das Gleiche soll nachträglich auch binnen einer Frist von fünf Jahren vom 1. Januar 1885 an gerechnet, mit den bereits verlassenen Abbauörtern im Kalisalz geschehen.

Im Steinsalz, welches gegenwärtig meist dem oberen Flöz entnommen wird, giebt man den Abbauörtern eine Breite von 22 m bei einer Höhe von 12,5 m und den Pfeilern eine solche von 15 m.

Die Beleuchtung mit bengalischen Flammen oder Magnesiumlicht äußert in diesen hohen Räumen einen wundervollen Effect.

Nach obiger Verordnung sind auch die im Steinsalze in Zukunft herzustellenden Weitungen, sofern sie eine Länge von 100 m, eine Breite von 25 m oder eine Höhe von 9 m überschreiten, binnen drei Jahren mit Bergen zu versetzen.

Die Gewinnung des Salzes geschieht ausschließlich durch Einschießen unter Anwendung von Sprengpulver oder einem Gemenge von Natronsalpeter und Kohle.

Zum Bohren der für die Patronen nöthigen Löcher bedient man sich meist der Lisbet'schen Bohrmaschine, hier und da auch mit comprimirter Luft betriebener Bohrmaschinen.

Bei der Einbruchsarbeit bis zu 2 m Höhe werden etwa 0,8 kg, in den Firsten aber nur 0,2 kg Pulver zur Abtrennung von 1 cbm Carnallit verbraucht und von der Uebung des Arbeiters beim Bohren und Hereinschießen hängt es ab, niedergrädige Massen möglichst auszulassen und in der achtstündigen Schicht dennoch etwa 5000 kg beim Ausrichtungsbau und 30 000 kg beim Firstenbau zu bewältigen.

Wenn nöthig, werden die Kalisalze durch Ausklauben gleich in der Grube noch etwas gesondert und das Abfallsalz nur zu Tage gefördert, wenn Verwendung dafür vorhanden.

Sämmtliche Längsstrecken haben einen geringen Fall nach dem Förderschacht zu und sind mit Grubenschienen versehen, auf denen gegenwärtig meist Pferde zugweise die je 600 bis 800 kg Salz fassenden Förderwagen mit drehbaren Achsen zum Förderschachte bringen. In Neustaßfurt geschieht dieser Transport durch eine von Siemens & Halske eingerichtete elektrische Bahn.

Ein gewöhnlich zweietagiger Förderkorb hebt vier dieser Wagen auf einmal in einigen Minuten zu Tage, wo die Wagen mittelst Kreiselwippen über Schurren hinweg in die untergestellten Eisenbahnwaggons entleert werden. Gegen das Herabstürzen der Wagen beim Reißen des über eine mächtige Holztrommel sich

aufrollenden Eisendrahtseiles sind am Förderkorb automatisch wirkende Fangvorrichtungen angebracht.

Der Abbau bewegt sich gegenwärtig meist in einer Tiefe von 300 m, doch sind die neuangelegten Maschinen und Seiltrommeln gleich darauf vorgesehen, auch bis zu einer Tiefe von 400 m hinabzureichen.

Dabei beläuft sich die Leistungsfähigkeit der sämmtlichen Werke zur Zeit auf eine Förderung von täglich 9 bis 10 Millionen Kilogramm oder jährlich 2700 bis 3000 Millionen Kilogramm Rohsalz.

Zur Erlangung eines sicheren Durchschnittsmusters werden etwa 5 Proc. der geförderten Kalisalze geschroten und da auch das meiste Steinsalz gemahlen verlangt wird, sind allein in Neustaßfurt, Staßfurt und Leopoldshall 39 Vormühlen (System der Kaffeemühlen) und 48 Paar französische Mahlsteine mit einer Leistungsfähigkeit von $1^1/_2$ Millionen Kilogramm Mahlgut pro Tag vorhanden.

Vorzugsweise zum Mahlen des Kainits hat Neustaßfurt außerdem noch vier Vapart'sche Schleudermühlen mit Steinbrechern und für die Verarbeitung der Kalisalze in den Fabriken ist noch eine ganze Anzahl von Kaffeemühlen und Steinbrechern in Anwendung.

Von den alten königlich preußischen Schächten dient der Manteuffelschacht zur Salzförderung und der Heydtschacht zur Beförderung der Mannschaften sowie für die Wasserhaltung.

Für die Wetterführung wird dann gewöhnlich frische Luft durch den einen Schacht ein- und durch den anderen die verunreinigte Luft wieder ausgeführt. In Westeregeln dient hierzu ein Guibal'scher Exhaustor von 10 m Durchmesser und $2^1/_2$ m Flügelbreite.

Die Zahl der in diesen Salzwerken beschäftigten Arbeiter betrug Ende 1883 etwa 4000, wozu noch 1900 bis 2000 Arbeiter kommen, die in den Fabriken thätig sind. Der Verdienst derselben beläuft sich auf 1,5 bis 4 Mark pro Tag.

Debitverhältnisse der Staßfurter Bergproducte.

Steinsalz.

Bevor das obere Steinsalzflöz erschlossen war, konnte das Steinsalz nur der Anhydritregion des unteren Lagers entnommen werden, wobei das ohne besondere Wahl gebrochene, sogenannte Förbersteinsalz wenig über eine Reinheit von 95 Proc. herauskam.

Zur Gewinnung des für Speisezwecke bestimmten Krystallsalzes, auch Tafelsalz genannt, wurden durch Handscheidung die Anhydritschnüre ausgehalten, wodurch es einen Reingehalt von 98 bis 99 Proc. erreichte.

Die größere Reinheit des oberen Steinsalzflözes hat es ermöglicht, daß auch das für gewerbliche Zwecke bestimmte Förbersteinsalz mit 99 Proc. Reingehalt geliefert wird.

Es wird daher nur noch auf besonderen Wunsch, oder da, wo, wie in Leopoldshall, das obere Steinsalzflöz nicht vorhanden ist, solches aus dem unteren Lager entnommen.

Das meiste Steinsalz wird gleich in gemahlenem Zustande und zwar in drei verschiedenen Korngrößen abgegeben, von denen beispielsweise für Speisezwecke die gröbere Mahlung, für Häringssalz die mittlere und zum Salzen der Butter die feinste den Vorzug erhält.

Für Speisezwecke hat sich das Steinsalz seiner Schwere und langsameren Auflösung halber noch nicht einzubürgern vermocht und auch für Viehsalz giebt man häufig noch dem Siedesalz den Vorzug, wenn schon die für letzteren Zweck verwandten Qualitäten in Reinheit oft weit hinter der des Steinsalzes zurückbleiben. In Staßfurt selbst wird Siedesalz nicht dargestellt, wohl aber betrieb das Leopoldshaller Werk eine Zeit lang nebenher die Gewinnung desselben durch Versieden von Steinsalz, von dem in den Jahren 1869 und 1870 nahezu zwei Millionen Kilogramm in Arbeit kamen; seit 1876 gab man diesen Zweig jedoch gänzlich auf.

Sehr bedeutend wird diese Fabrikation in dem nahen Schönebeck von der königlichen Saline betrieben und zwar verarbeitet dieselbe dort gewonnene Soole,

die sich wesentlich billiger stellt, als das erst noch in Lösung überzuführende Steinsalz.

Nach der endlichen Fertigstellung des dortigen Schachtes soll aber auch hier das Steinsalz an Stelle der Soole treten, weil der Soolbetrieb die genügende Gewinnung des Rohmaterials nicht immer sicher stellt, möglicherweise auch den Salzlagerstätten selbst unberechenbaren Schaden zufügt.

Eine bequeme Form des Salzes für Viehfütterung bieten die sogenannten Leckst eine dar. Seit 1863 vom Prinzen zu Schönaich-Carolath eingeführt, werden dieselben als cylindrische Stücke von $2^1/_2$ oder 5 kg Gewicht dargestellt, indem man mit Salzlösung durchfeuchtetes Steinsalz in nach unten etwas verengerte Formen von Gußeisen einstampft und nach dem Erhärten auf geheizten, eisernen Platten trocknet.

Durch mehrmaliges Eintauchen in Salzlösung und Trocknen erhalten die Stücke etwas Glanz und besitzen genügende Festigkeit, um auch einen weiteren Transport ohne jede Verpackung auszuhalten. Uebrigens ist der Consum derselben in der letzten Zeit etwas zurückgegangen, vielleicht, weil bei ihrer Anwendung hier und da beim Vieh ein Wundlecken der Zunge vorgekommen ist.

Wie bekannt, ist das Salz für Speisezwecke mit einer Steuer von 12 Mark pro 100 kg belegt; um Mißbrauch zu verhüten, wird daher das für andere Zwecke bestimmte Salz denaturirt, so weit nicht ein größerer, regelmäßiger Consum, wie der in den Sulfat- und Sodafabriken oder Glashütten, eine directe Controle der Steuerbehörde über den Verbrauch ermöglicht.

Die Controlegebühr für das Denaturiren kommt für Viehsalz mit 10 Pf., für Gewerbesalz mit 20 Pf. pro 100 kg in Anrechnung.

Zum Denaturiren des Salzes werden benutzt:

für Viehsalz:

a. bei Siedesalz $1/_4$ Proc. Eisenoxyd und $1/_4$ bis $1/_2$ Proc. Wermuthpulver,
b. bei Steinsalz $3/_8$ „ „ „ $1/_4$ „ $1/_2$ „ „

für Viehsalzlecksteine:

$1/_4$ bis $3/_8$ Proc. Eisenoxyd und 2 Proc. Holzkohlenpulver,

für Düngesalz:

2 Proc. Kohlenstaub, 1 Proc. Ruß, $1/_4$ Proc. Kienöl,

für Salzhändler (auf Vorrath) gewöhnlich

$1/_4$ bis $3/_8$ Proc. Eisenoxyd oder Kienruß und $1/_2$ Proc. Thran.

Um dem Salz nicht unnöthig etwas Fremdartiges, oder gar seine Verwendung Beeinträchtigendes beizufügen, ist noch eine große Anzahl anderer, gewöhnlich dem consumirenden Industriezweige entlehnter Stoffe zum Denaturiren zugelassen, als da sind: Petroleum, Schwefelsäure, Salzsäure, Glaubersalz, Eisenvitriol, Farbbrühen und Farbstoffe, Seifenpulver, Mennige, Braunstein, Zinn- oder Bleiasche, Kalkhydrat, Sand, Kohlenklein, Torf u. s. w.[1]).

---

[1]) Carbolsäure wird seit 1884 zum Denaturiren nicht mehr zugelassen, weil bei längerem Lagern des Salzes ihr Geruch völlig verschwand.

Ueber die beizufügende Quantität dieser Stoffe entscheidet die obere Steuerbehörde.

Im Jahre 1882/83 wurden im Deutschen Zollgebiete von 78 einzelnen Werken an Salz aller Art gewonnen 797 004 500 kg.

Die Ausfuhr aus dem Deutschen Zollgebiete betrug:

an Siedesalz	59 593 000 kg
an Steinsalz	144 078 000 „
in Summa	203 671 000 kg

Dem gegenüber steht eine Gesammteinfuhr von

35 802 000 kg,

wovon

30 534 000 kg

Speisesalz waren.

Der Gesammtabsatz der deutschen Salzwerke betrug:

an Krystallsalz.	60 668 600 kg
„ anderem Steinsalz	246 448 800 „
„ Siedesalz	461 489 500 „
„ Viehsalzlecksteinen	177 400 „
„ Pfannenstein	4 278 000 „
„ anderen Salzabfällen . . .	4 336 800 „
„ Soole	21 600 „
in Summa ohne die Soole	777 399 100 kg

Der Gesammtverbrauch im Deutschen Zollgebiete bezifferte sich im nämlichen Jahre 1882/83:

zu Speisezwecken auf	351 644 200 kg
zu sonstigem Gebrauch auf . . .	290 373 000 „

Demnach erhob sich der Verbrauch an Speisesalz pro Kopf der Bevölkerung auf etwa 7,6 kg.

Das Königlich Preußische Salzwerk zu Staßfurt verkaufte 1884 zu folgenden Preisen:

		pro 100 kg
1)	Speisesalz (gemahlenes Krystallsalz).	Mk. 13,40
2)	Steinsalz in Stücken (Förbersteinsalz)	„ 12,60
3)	Viehsalz (aus Steinsalz, denaturirt).	„ 1,40
4)	Viehsalzlecksteine (à $2^1/_2$ und 5 kg).	„ 2,00
5)	Gewerbesalz (gemahlenes Förbersteinsalz mit $^1/_2$ Proc. Thran und $^3/_8$ Proc. Eisenoxyd oder Kienruß, denaturirt) . . .	„ 1,60
6)	Fabriksalz (gemahlenes Förbersteinsalz, unbenaturirt aus dem oberen oder unteren Steinsalzflötz)	„ 0,60

Vorstehende Preise beziehen sich auf Nettogewicht, frei im Eisenbahnwagen loco Salzwerk.

Für Verpackung in Säcken liefert das Werk solche zu Speisesalz von 75 kg Fassung zu 35 Pf. pro Stück, für die übrigen Producte von 100 kg Inhalt zu

Detaillirte Uebersicht der 1882/83 abgabefrei zu landwirthschaftlichen und gewerblichen Zwecken verabfolgten Salzquantitäten.

Verwendung	Anzahl der Empfänger	Siedesalz kg	Steinsalz kg	Seesalz kg	Pfannenstein kg	Andere Salzabfälle kg	Insgesammt kg
Als Viehsalz	—	74 634 200	16 351 600	—	2 381 900	3 376 700	97 885 000
Hierbei Viehsalzleckſteine							(1 140 600)
Als Düngesalz	—	261 800	672 200	3 200	893 900	1 234 500	3 065 600
An Soda- und Glaubersalzfabriken	46	15 711 500	124 843 600	—	425 000	7 320 000	148 300 100
Außerdem an Soole							(406 380 hl)
An chemische und Farbefabriken	151	6 027 300	8 044 300	39 900	—	450 200	14 561 700
„ Metallwaarenfabriken und Hütten	98	264 800	7 176 900	—	—	376 000	7 817 700
„ Seifenfabriken, Oelraffinerien ꝛc.	1276	1 322 300	4 402 300	23 900	—	135 100	5 883 600
„ Häutehändler	567	3 093 600	2 264 500	66 000	—	310 700	5 734 800
„ Gerbereien und Lederfabriken	1035	1 624 300	1 223 700	25 900	—	142 100	3 016 000
„ Glashütten und Glasfabriken	39	16 200	718 600	—	597 700	35 800	1 368 300
„ Töpfereien und Thonwaarenfabriken	173	545 000	362 600	—	—	20 500	928 100
„ Pferdebahnen	20	66 800	457 600	2 000	—	116 900	643 300
Für Eiskeller und Eisfabriken	213	142 300	212 500	—	—	16 700	371 500
An Webereien, Tuchfabriken ꝛc.	28	124 200	149 400	—	—	34 500	308 100
„ Salzhändler	36	64 400	34 900	—	—	51 400	150 700
„ Schiffbauereien ꝛc.	15	12 200	10 000	4 300	20 000	300	46 800
„ Papierfabriken	5	3 100	15 500	—	—	—	18 600
„ Theerfabriken	1	—	1 000	—	—	—	1 000
Zu sonstigen Zwecken	2	5 000	—	—	45 000	—	50 000

40 Pf. Selbst gelieferte Säcke sowie der Geldbetrag sind frankirt vorher einzusenden.

Bei größeren Lieferungsabschlüssen werden noch Preisermäßigungen gewährt, in Folge dessen es bedeutenderen Zwischenhändlern möglich wird, eine Kleinigkeit billiger zu verkaufen.

Aehnlich sind auch die Preise der anderen Steinsalz debitirenden Werke, bei denen die Namen ihrer etwaigen Zwischenhändler zu erfahren sind.

Carnallit.

Die mittlere Zusammensetzung des Carnallit-Rohsalzes ist wohl die folgende:

Chlorkalium	15,7	Proc.
Chlornatrium	21,5	„
Chlormagnesium (incl. Brommagnesium)	21,3	„
Chlorcalcium	0,3	„
Magnesiumsulfat	13,0	„
Unlösliche Theile	2,0	„
Wasser	26,2	„
	100,0	Proc.

Nach Mineralien würde dieselbe entsprechen:

85,5	Proc.	Carnallit,
21,5	„	Steinsalz,
15,0	„	Kieserit,
1,5	„	Tachhydrit,
1,5	„	Bischofit,
2,0	„	Anhydrit, Boracit, Thon, Quarz, Eisenglimmer 2c.
100,0	Proc.	

Wesentliche Abweichungen von dieser Zusammensetzung ließen sich meist durch nachträgliche Einwirkung von Tagewassern erklären, die öfters in den oberen Teufen leicht lösliche Bestandtheile weggeführt und dieselben in einer größeren Tiefe wieder abgesetzt haben; auch das stellenweise stärkere Auftreten des Tachhydrits fällt derartiger nachträglicher Einwanderung zu.

Das Carnallit-Rohsalz wird fast ausschließlich zur Verarbeitung auf Chlorkalium verwandt.

In letzter Zeit war der Preis desselben bei Zugrundelegung eines Gehaltes von 16 Proc. Chlorkalium, entsprechend 59,5 Proc. Carnallit, auf 1 Mark pro 100 kg festgestellt.

Auf besonderes Ansuchen des Herzoglich Anhaltischen Werkes, welches hierdurch die Schmälerung der bisherigen Erträge seines Werkes ausgleichen möchte, wurde vom 1. Juli 1884 ab der Rohsalzpreis auf Mk. 1,12 pro 100 kg erhoben.

Geringe Quantitäten des Rohsalzes werden zu landwirthschaftlichen Zwecken, zur Bereitung von Mutterlaugensalzbädern oder zu Kältemischungen für Conditoreien verlangt.

Bei dem Neustaßfurter Salzwerk betrug 1883 die zu landwirthschaftlichen und zu Badezwecken abgegebene Carnallitmenge 662 283 **kg**.

Abfallsalz.

Um den Carnallit sowie den Kainit nicht unter den garantirten Minimalgehalt herabkommen zu lassen, werden in der Grube bereits weniger reine Stücke bei Seite gethan und entweder zum Aussetzen der entstandenen Hohlräume benutzt, oder, wenn Nachfrage danach ist, unter dem Namen Abfallsalz verkauft.

Gewöhnlich besteht dasselbe zu $^3/_4$ aus Steinsalz und zu $^1/_4$ aus Mutterlaugensalzen. Siehe auch S. 92 unter Kieserit.

Vielfach wird es als billiges Düngemittel bezogen, da die 100 **kg** nur 70 bis 75 Pf., gemahlen aber 90 bis 95 Pf. kosten.

Bei Abnahme von jährlich 50 000 **kg** wird der Preis auf 80 Pf. pro 100 **kg** reducirt.

In Westeregeln gewinnt man ein derartiges Kali-Abfallsalz, welches an Mutterlaugensalzen reicher ist und etwa folgende Zusammensetzung hat:

9,4	Proc.	Chlorkalium,	55,5 Proc. Mutterlaugensalze,
12,8	„	Chlormagnesium,	
15,6	„	Magnesiumsulfat,	
17,7	„	Wasser,	
43,0	„	Steinsalz,	
1,5	„	Anhydrit.	

Diese Zusammensetzung läßt es für Bäder ganz geeignet erscheinen und es werden die 100 **kg** desselben mit Mk. 1,20, der Sack dazu aber mit 50 Pf. berechnet. Von dem genannten Werke ist gratis eine Bezug habende Broschüre [1]) zu beziehen.

Kainit.

Leopoldshall, welches bis 1877 allein die Kainitschichten aufgeschlossen hatte, behindert durch die Einstürze, konnte seit 1882 Kainit nicht mehr fördern, hat seit Januar 1885 diesen Betrieb aber an einer entfernteren Stelle wieder aufgenommen; daneben ist Westeregeln das einzige Werk, welches bisher den Kainit noch nicht aufgefunden hat [2]).

Bei der Kainitbildung verdrängte die Bittersalzlösung das Chlormagnesium des Carnallits und trat mit dem hinterbliebenen Chlorkalium in Verbindung.

---

[1]) „Die Errichtung von Kinder-Soolbad-Anstalten in größeren Städten, eine hygienische Aufgabe. Besprochen von Dr. F. Stiebel und Dr. Kerner in Frankfurt a. M.“

[2]) Auch ein inzwischen vom Schacht Ludwig II. im oberen Theile seines Feldes auf Kainit niedergebrachtes Bohrloch hat bei 419 m den Carnallit unverändert angetroffen; vielleicht fehlt Kainit hier gänzlich, weil am nördlichen Hange in geringer Entfernung ein die Wassercirculation begünstigender Soolbetrieb nicht stattgefunden hat.

In den festen Zustand übergegangen ist der Kainit wohl auch als eine Verbindung Beider zu betrachten, da Alkohol demselben Chlormagnesium nicht zu entziehen vermag; so lange aber freies Wasser daneben ist, tritt sofort die Umsetzung in Kaliummagnesiumsulfat und Chlormagnesium ein.

Im Ascherslebener Werk scheint nun auch ein großer Theil dieses secundär entstandenen Chlormagnesiums weggeführt worden zu sein, so daß ein der Zusammensetzung nach mehr dem Schönit entsprechendes Mineral mit Steinsalz gemengt hinterblieben ist und oft auch Schönit in Krystallen in der Masse eingesprengt vorkommt.

Der größte Theil des Kainits wird in gemahlenem Zustande zum directen Verbrauch in der Landwirthschaft abgegeben, ein kleinerer Theil, meist in Stücken, zur Verarbeitung in den Fabriken.

Die mittlere Zusammensetzung desselben entspricht nach Precht:

24,0 Proc. Kaliumsulfat = 68,5 Proc. Kainit,
16,5 " Magnesiumsulfat,
13,0 " Chlormagnesium,
14,0 " Wasser,
31,0 " Chlornatrium,
1,5 " Gyps und Thon.

Jedoch garantiren die Werke für Einzelsendungen nur einen Gehalt von 23 Proc. Kaliumsulfat und berechnen die 100 kg frei Waggon Bahnhof Staßfurt geliefert mit 2 Mk. Säcke für 100 kg werden mit 40 Pf., solche zu 50 oder 75 kg mit 35 Pf. in Ansatz gebracht.

Von 50 000 kg Jahresentnahme ab reducirt sich dieser Preis um 10 Pf., von 5 Mill. kg ab um 20 Pf. per 100 kg.

Daher sind die Großhändler der verschiedenen Werke im Stande, ihren Abnehmern immer noch gewisse Vergünstigungen zu gewähren.

Vom 1. Juli 1884 ab wurde für die deutschen Abnehmer der Preis auf 1,70 Mk., später sogar auf 1,62 Mk. und für das Ausland auf 1,84 Mk. pro 100 kg herabgesetzt.

Noch billiger erhalten die Fabriken den Kainit, um hierdurch zur Verarbeitung desselben auf weitere Producte, als schwefelsaure Kalimagnesia, Kaliumsulfat und Potasche, anzuregen. Siehe unter Fabrikation der Kalimagnesia.

Nach den Angaben des Staßfurter Bergamtes und der Berginspection zu Neustaßfurt wurden abgegeben:

	An die Landwirthschaft	An die Fabriken		Procentsatz des Verbrauchs i. d. Fabriken
1880	127 517 750 kg,	10 278 000 kg	=	7,4 Proc.
1881	139 863 300 "	15 438 250 "	=	9,9 "
1882	125 676 800 "	19 080 900 "	=	13,2 "
1883	202 542 840 "	24 057 450 "	=	10,6 "
Summe	595 600 690 kg,	68 854 600 kg	=	10,3 Proc.

Für 1884 betrug der Consum an Kainit 203 040 850 kg.

Hartsalz.

Nur im Leopoldshaller Werk trat dasselbe in genügender Mächtigkeit auf, um Gegenstand des Handels zu werden, doch war es dort eine Zeit lang nicht zugängig.

Vom 30. Juli bis zum 8. October 1871 enthielt das Hartsalz nach den Analysen jenes Werkes im Mittel 21,11 Proc. Chlorkalium (Sylvin); dabei schwankte dessen Gehalt in der gleichen Periode zwischen 18,3 und 24,4 Proc. an Chlorkalium.

In gleich weiten Grenzen bewegte sich der Gehalt an den übrigen Substanzen, die gegenseitig einander ergänzten.

Als äußerste Zahlen kann man annehmen

für den Kieserit	25 und 55 Proc.	
„ das Steinsalz	20 „ 45 „	
„ den Anhydrit	2 „ 10 „	

Abgegeben wurde dasselbe zu Mk. 1,80 bis 2 Mk. per 100 kg und namentlich für die Landwirthschaft verwandt.

Ein größerer, in einer Leopoldshaller Fabrik angestellter Versuch, es auf Chlorkalium zu verarbeiten, ergab im Vergleich zum Carnallit ein ungünstiges Resultat.

Kieserit.

Der Kieserit wird als Abfallsalz durch Ausklauben seines bankförmigen Vorkommens aus dem Carnallit gewonnen und weist hierbei einen Gehalt von 37 bis 47 Proc. Kieserit auf. Daneben finden sich zwischen 25 und 20 Proc. Carnallit; den Rest bilden 30 bis 35 Proc. Steinsalz und etwa 3 Proc. sonstige, meist unlösliche Substanzen.

Obiger Gehalt an Kieserit entspricht 32,2 bis 40,9 Proc. an Magnesiumsulfat. Das in den Fabriken durch Waschen des Löserückstandes erhaltene Product hat ungefähr 60 Proc. Magnesiumsulfat, dürfte für technische Zwecke daher meist vorzuziehen sein, da es an löslichen Salzen im Mittel nur noch 2 Proc. Steinsalz enthält.

Der Verbrauch des Kieserits als Bergproduct hat besonders für die Landwirthschaft in der letzten Zeit bedeutend zugenommen. 1880 betrug derselbe kaum 1 000 000 kg, 1882 bereits 8 129 265 kg, 1883 11 790 500 kg und 1884 12 388 850 kg.

Leopoldshall und Neustaßfurt, welche darin den Hauptvertrieb haben, berechnen die 100 kg mit 90 Pf., bei jährlicher Abnahme von 50 000 kg mit 80 Pf.

Polyhalit und Krugit.

Auch diese Mineralien, soweit sie in dem oberen Steinsalzflöz linsenförmig eingelagert vorkommen, werden von der Landwirthschaft gern gekauft und zwar

berechnet Neustaßfurt den Krugit unter Garantie von 17 Proc. Kaliumsulfat mit Mk. 1,40 die 100 kg. Die Zusammensetzung desselben s. S. 63.

Neustaßfurt gab davon ab:

1882	223 800 kg
1883	2 216 775 „

Boracit (Staßfurtit).

Derselbe wird nur in ausgewaschenem und getrocknetem Zustande in Fässer verpackt in den Handel gebracht und enthält so etwa 52 bis 54 Proc. Borsäure (krystallisirt), was einem Reingehalt von 83,1 bis 86,3 Proc. an Boracit entspricht.

Der Preis desselben ist namentlich seit dem Auftreten des Nevada-Borax sehr herabgegangen und betrug im Jahre 1883 etwa 60 Mk. pro 100 kg.

Im Jahre 1883 wurden folgende Quantitäten von den Salzwerken abgesetzt:

		Demnach an Boracit erhalten auf 10 000 kg	
	Boracit	Carnallit	Abraumsalze
Königl. Preußisches Werk.	34 175 kg	1,77 kg	1,12 kg
Herzogl. Anhaltisches „ .	48 750 „	1,39 „	1,37 „
Douglashall	6 000 „	0,47 „	0,47 „
Neustaßfurt	43 350 „	3,63 „	1,90 „
Schmidtmannshall . . .	72 850 „	4,51 „	4,20 „
In Summa	205 125 kg	2,16 kg	1,72 kg

Die ungleiche Ausbeute erklärt sich theils durch Ungleichheit seiner Vertheilung in den Kalisalzschichten, mehr aber noch durch die Verschiedenheit in der Behandlung des Carnallits.

Wo man, wie in Schmidtmannshall, die Zerkleinerung des Carnallits für Zwecke der Fabrikation gleich bis zu einem gewissen Grade treibt, denselben aber doch noch in Stücken verwendet, wird die Ausbeute am höchsten sein, vorausgesetzt, daß man nicht, wie in Douglashall, die weitere Zerkleinerung durch eine Mühle besorgen läßt.

Die mehr übereinstimmende Ausbeute des Staßfurter und Leopoldshaller Werkes bezeichnet das grobe Zerschlagen des Rohsalzes, das lediglich für Zwecke des Transportes vorgenommen wird.

Da, wo, wie es früher häufig geschah, die weitere Zerkleinerung in den Fabriken selbst mit Hämmern vorgenommen wurde, gewann man in einem bestimmten Falle von 10 000 kg des Rohsalzes nochmals 1,12 kg Boracit (Handelswaare).

Letztere Zahl variirte jedoch sehr mit der Höhe der Prämie, die den Arbeitern für den abgelieferten Boracit gezahlt wurde und die in einzelnen Fabriken zwischen 20 und 40 Pf. für 1 kg des gewaschenen Boracits schwankte.

Debitzahlen des Königl. Preußischen Salzwerkes zu Staßfurt.

Im Jahre	Steinsalz kg	Carnallit nebst etwas Kieserit und Abfallsalz kg	Boracit kg	Kainit kg
1857	12 362 000	692 000	—	—
1858	25 631 450	—	—	—
1859	20 423 550	21 500	—	—
1860	33 598 750	327 150	—	—
1861	41 023 750	2 361 650	—	—
1862	46 313 000	19 575 200	—	—
1863	41 250 000	41 540 800	—	—
1864	44 168 000	57 325 825	4 875	—
1865	44 179 500	36 788 950	9 200	—
1866	47 665 450	64 874 700	14 350	—
1867	54 812 100	73 321 450	8 900	—
1868	65 921 150	83 586 200	15 700	—
1869	56 331 450	109 033 200	21 450	—
1870	45 172 800	146 251 700	16 900	—
1871	46 504 150	159 898 700	15 750	—
1872	52 613 250	197 598 350	25 000	—
1873	52 200 000	162 566 900	16 550	—
1874	51 650 000	125 227 500	11 250	—
1875	55 051 300	151 503 825	10 395	—
1876	46 887 175	158 006 475	20 002	—
1877	39 930 900	195 669 525	40 000	—
1878	25 246 450	156 877 250	62 530	88 500
1879	30 310 450	138 543 000	48 450	10 596 150
1880	41 431 150	142 199 150	56 993	36 351 400
1881	56 110 970	186 482 300	18 890	75 407 500
1882	57 240 500	274 165 150	38 540	66 335 700
1883	55 702 398	192 838 250	34 175	112 170 250
Summa	1 189 731 643	2 877 276 700	489 900	300 949 550

Debitzahlen des Herzogl. Anhaltischen Salzwerkes zu Leopoldshall.

Im Jahre	Steinsalz kg	Carnallit kg	Kainit kg	Kieserit kg	Hartsalz kg	Boracit kg
1861	527 380	—	—	—	—	—
1862	666 850	214 913	—	—	—	—
1863	1 152 650	16 851 413	—	2 825	—	—
1864	1 712 750	58 280 700	—	56 350	—	—
1865	1 480 600	54 965 225	1 213 900	56 300	—	450
1866	1 701 800	73 787 625	4 850 300	368 500	908 050	—
1867	1 341 525	70 025 150	8 253 700	1 133 350	624 600	1 200
1868	6 024 425	86 002 000	9 645 350	1 366 387	308 250	1 100
1869	8 869 900	105 143 900	16 854 000	215 450	—	1 700
1870	6 845 500	125 334 700	18 832 250	52 100	1 423 500	300
1871	3 650 250	178 523 200	32 682 650	44 500	3 886 500	700
1872	2 795 525	273 898 900	17 851 450	—	215 700	750
1873	10 816 450	281 251 150	6 094 050	—	6 700	2 500
1874	23 233 400	291 780 400	9 751 900	16 000	700	1 650
1875	22 654 150	342 568 100	23 818 950	5 000	304 750	1 500
1876	26 249 100	369 451 300	17 776 550	145 050	1 610 250	3 250
1877	17 270 525	490 857 250	30 493 300	151 450	1 692 350	3 500
1878	14 861 375	443 712 050	17 716 650	519 800	902 650	18 850
1879	11 876 700	304 482 050	8 711 250	759 700	304 050	34 250
1880	16 422 670	245 899 650	19 205 750	892 850	321 250	19 150
1881	18 981 674	360 233 725	213 050	2 081 900	11 700	47 223
1882	13 164 950	507 086 575	—	4 658 100	4 025	31 775
1883	25 818 361	349 549 350	—	4 820 100	—	48 750
Summa	238 118 510	5 029 899 325	243 965 050	17 345 712	12 525 025	218 598

Debitzahlen der Privatsalzwerke von:

Im Jahre	Douglashall, Westeregeln	Neustaßfurt				
	Carnallit kg	Steinsalz kg	Carnallit kg	Kainit kg	Boracit kg	Kieserit, Krugit und Abfallsalz kg
1874	3 100 000	—	—	—	—	—
1875	11 000 000	—	—	—	—	—
1876	36 650 000	3 520 150	—	—	—	—
1877	73 050 000	23 324 450	12 255 500	2 812 600	—	478 500
1878	89 100 000	61 586 450	46 021 400	14 675 550	13 950	620 300
1879	86 100 000	65 284 575	81 271 900	29 520 950	20 125	1 075 000
1880	90 550 000	60 317 050	49 404 500	82 238 600	27 500	1 373 750
1881	101 964 400	74 135 350	96 018 650	79 681 000	46 700	3 016 500
1882	146 711 900	70 922 687	131 341 140	78 422 000	36 750	3 725 325
1883	125 345 500	76 145 776	119 226 533	102 439 340	43 333	9 157 075
Summa	763 571 800	435 236 488	535 539 623	389 790 040	188 358	19 446 450

Im Jahre		Carnallit kg	Kainit kg	Boracit kg
1883	Schmidtmannshall, Aschersleben	161 459 850	11 990 700	72 850
1883	Schacht Ludwig II. bei Staßfurt	1 813 850	—	—

Gesammtdebit der vorgenannten Werke an:

Im Jahre	Steinsalz kg	Carnallit, Kainit und den übrigen Mutterlaugensalzen kg	Kainit für sich kg
1857	12 362 000	692 000	—
1858	25 631 450	—	—
1859	20 423 550	21 500	—
1860	33 598 750	327 150	—
1861	41 551 130	2 361 650	—
1862	46 979 850	19 790 113	—
1863	42 402 650	58 395 038	—
1864	45 880 750	115 667 750	—
1865	45 660 100	93 034 025	1 213 900
1866	49 367 250	144 803 525	4 850 300
1867	56 153 625	153 368 350	8 253 700
1868	71 945 575	180 924 987	9 645 350
1869	65 201 350	231 269 700	16 854 000
1870	52 018 300	291 911 450	18 832 250
1871	50 154 400	375 052 000	32 682 650
1872	55 408 775	489 590 150	17 851 450
1873	63 016 450	449 937 850	6 094 050
1874	74 883 400	429 889 400	9 751 900
1875	77 705 450	529 212 520	23 818 950
1876	76 656 425	583 662 877	17 776 550
1877	80 525 875	807 504 975	33 305 900
1878	101 694 275	770 329 530	32 480 750
1879	107 471 725	661 466 875	48 828 350
1880	118 170 870	668 540 543	137 795 750
1881	149 227 994	905 223 538	155 301 550
1882	141 328 137	1 212 556 980	144 757 700
1883	157 666 535	1 191 009 906	226 600 290
Summa	1 863 086 641	10 366 543 382	946 695 340
	oder: 37 261 732,82 Ctr.	207 330 867,64 Ctr.	18 933 906,80 Ctr.

Precht fand in einem großen Durchschnittsmuster auf 10 000 Theile des Neustaßfurter Carnallits 4,5 Thle. Boracit.

Im Jahre 1884 hat die Production an Boracit 159 115 kg betragen.

Die hauptsächlichste Verwendung des Boracits ist die zur Darstellung der Borsäure.

Auf S. 94 bis 97 ist die Production der verschiedenen Salzbergwerke in der Gegend von Staßfurt tabellarisch zusammengestellt. Die Gesammtsumme der bis Ende 1883 von den vorgenannten Werken verkauften Salze stellt sich demnach auf:

12 229 630 023 kg gleich 244 592 600 Ctr. 46 Pfd.

Hiervon beträgt der Antheil

des Steinsalzes	15,2	Proc.
der des Kainites	7,8	„
der der übrigen Mutterlaugensalze	77,0	„

Der Boracit, soweit er in den Tabellen Aufnahme gefunden, erhebt sich auf:

969 706 kg = 19 394 Ctr. 12 Pfd.

Für 1884 betrug der Gesammtabsatz der Werke an Steinsalz:

344 798 000 kg,

an Mutterlaugensalzen:

979 597 280 kg,

dabei waren

203 040 850 kg Kainit.

Nimmt man den Cubikmeter Steinsalz zu 2200 kg, den Cubikmeter Kainit zu 2100 kg und den Cubikmeter des Carnallits und der sonstigen Mutterlaugensalze zu 1800 kg Gewicht an, so erhält man aus obigen Summen:

	846 857,5 cbm	Steinsalz,
	450 807,3 „	Kainit,
	5 788 804,4 „	Carnallit und übrige Mutterlaugensalze,
in Summa	7 086 469,2 cbm	Salze,

welche einem Würfel von nahezu 192,08 m Seitenlänge entsprechen.

Rechnet man jedoch hierzu noch die durch die Pumpen in Lösung zu Tage geförderten Quantitäten der obigen Salze, so wird wohl ein Würfel von 200 m Seitenlänge herauskommen, der bis Ende 1883 durch den bezeichneten Bergbau dem Erdinnern entnommen worden ist.

Allgemeiner Einfluß und Consumverhältnisse der Staßfurter Kaliproducte.

Vor der Erschließung der Staßfurter Salzlager betrug nach einer Schätzung von L. Joulin[1]) die jährliche Chlorkaliumgewinnung

aus Schlempekohle (Frankreich)	. . . .	1 200 000 kg
„ Meerwasser (Frankreich)	. . . . .	400 000 „
von der Jodgewinnung (Frankreich)	. .	1 500 000 „
„ „ „ (Großbr.)	. . .	1 200 000 „
	In Summa	4 300 000 kg

Dagegen berechnete er aus der Fabrikation von Conversionssalpeter für 1865, die er zu

8 Millionen Kilogramm für Deutschland,
4 „ „ „ Frankreich,
1 „ „ „ Belgien,
2 „ „ „ Italien

annahm, einen jährlichen Bedarf von 15 Millionen Kilogramm Chlorkalium von 80 Proc. Gehalt, den er für weitere Producte auf 20 Millionen Kilogramm erhob. Stellt man hierneben die für die Jahre von 1878 bis 1883 etwa 120 Millionen Kilogramm betragende Durchschnittsziffer der jährlichen Chlorkaliumproduction zu Staßfurt, so liegt es klar vor Augen, daß ohne die Auffindung der Staßfurter Kalisalze zur Zeit ein beträchtlicher Mangel hieran, oder eine entsprechende Preissteigerung derselben eingetreten sein würde.

Gleichwohl hat sich dieser Mehrbedarf doch erst allmälig bemerkbar gemacht. Als ersten Ausdruck desselben hat man das Anfang und Mitte der fünfziger Jahre hervortretende Bestreben zu betrachten, die Kalisalze möglichst überall durch

---

[1]) Bullet. de la soc. chim. Paris 1866, Août, p. 100; Novemb., p. 359.

die billigeren Natronsalze zu ersetzen, was der Sodaindustrie namentlich in England großen Vorschub leistete.

Weiterhin war es dann der Mehrbedarf an Kalisalpeter, welcher zuerst fühlbar wurde, da die Ausbeute der fast nur noch in Spanien, Schweden und Rußland betriebenen Salpeterplantagen eine sehr geringe war und der Ceylonsalpeter allein hier noch einen Ausgleich ermöglichte.

Am auffälligsten wurde dieser Mangel durch die Zwischenkunft des Krimkrieges 1854/55; die lebhafte, dauernd gewordene Nachfrage nach Kalisalpeter führte damals zuerst C. Nöllner in Harburg und Wöllner in Köln zur Darstellung des Conversionssalpeters, durch Umsetzung des Chilisalpeters zunächst mittelst Aetzkalilauge.

Der Ausfuhrzoll von 12 Mk. pro 100 kg, mit welchem die englische Regierung von 1856 ab den indischen Salpeter belegte, brachte den Conversionssalpeter bald mehr in Aufnahme, so daß man nun auch direct Potasche für die Darstellung desselben verwandte.

Die Zufuhr der letzteren, aus Holzasche gewonnen, von Amerika, Rußland u. s. w. betrug 1865 noch über 10 Millionen Kilogramm, war also mehr als genügend, um den durch die Ausbreitung der Sodaindustrie wesentlich verringerten Consum zu decken.

Als daher vom Ende der fünfziger Jahre ab, durch die von Dubrunfaut in Frankreich aufgebrachte Gewinnung der Schlempekohle (ein Nebenproduct der Verarbeitung der Rübenmelasse auf Alkohol) dem Markte eine neue Quelle für Potasche eröffnet wurde, machte man nicht nur das hieraus gewonnene Chlorkalium, sondern auch die Potaschelauge selbst in mehrfacher Weise der Darstellung des Conversionssalpeters dienstbar.

Das etwa 9 Proc. Kaliumsulfat und etwas Carbonate haltende Chlorkalium nöthigte hierbei zum Zusatz einer äquivalenten Menge Chlorcalcium und Salzsäure, die Potaschelauge hingegen konnte nach vorläufiger Eindampfung zur Entfernung des Sulfates und des größten Theiles des Chlorkaliums direct mit Chilisalpeter verarbeitet werden, wobei zunächst hochgrädige, dann stark mit Kochsalz vermengte Soda als Abfallproduct gewonnen wurde.

Eine im Vergleich zu den heutigen Verhältnissen noch auffälligere Modification dieser Arbeit, die noch 1862 in der damals bedeutendsten, nordfranzösischen Potasche- und Salpeterfabrik, der ich zwei Jahre lang als Betriebschemiker vorstand, ausgeübt wurde, bestand darin, aus jenen Potaschelaugen durch Zusatz spanischen Steinsalzes Chlorkalium zu gewinnen, welches zum Preise von 64 Mk. pro 100 kg an kleinere Salpeterfabriken abgegeben wurde.

Das Kaliumsulfat galt jener Zeit als geringstwerthiges Kaliumsalz.

Der Export des indischen Salpeters aus Bombay, Madras und Pegu war von 16 460 300 kg in 1860 auf 27 244 360 kg in 1865 gestiegen.

Bald nach dem Erscheinen des Staßfurter Chlorkaliums am Weltmarkte sah sich die englische Regierung gezwungen, den Ausfuhrzoll auf Ceylonsalpeter fallen zu lassen und sein Preis ging von 90 bis 96 Mk. auf etwa 50 Mk. herab, der des Conversionssalpeters aber von 72 Mk. im Jahre 1862 auf circa 48 Mk. in 1866.

In Staßfurt verkaufte man 1862 das 80procentige Chlorkalium zu 30 Mk. pro 100 kg; nachdem aber 1864/65 Ueberproduction sich fühlbar machte, wurde es schon damals einzeln zu 11,5 Mk. pro 100 kg abgegeben.

Hiermit in Einklang ging das Schlempekohlechlorkalium von 36 bis 40 Mk. pro 100 kg in 1864 auf 13,6 Mk. bis 14,4 Mk. in 1866 zurück und das aus Seetangasche (Varec) bereitete Chlorkalium von 40 bis 44 Mk. in 1860/62 auf 16,8 Mk. in 1865/66.

Hierdurch gewann das Kaliumsulfat aber wieder seinen höheren Werth als Zwischenproduct für die Potaschefabrikation [1]) und für mancherlei Verwendungen wurde den Potaschesalzen wieder der Vorrang eingeräumt.

So erlitt die englische Soda einen starken Preisabschlag, ebenso das Ammoniumsulfat, welches im Alaun die Stelle des Kaliumsulfates hatte vertreten müssen.

Dahingegen sahen sich die Jodfabrikanten, denen der Verdienst auf das nebenbei gewonnene Chlorkalium einen Theil der Kosten hatte decken müssen, veranlaßt, den Preis des Jodes um den dritten Theil zu erhöhen und durch spätere, weiter verabredete Steigerungen ist derselbe gegenwärtig etwa auf die dreifache Höhe angelangt.

Die Versuche, Potasche aus den Gesteinen auszuziehen (siehe Seite 71), wurden hierdurch im Keime erstickt und die Fabrikation von Chlorkalium aus dem Meerwasser konnte nur mehr durch die übrigen Producte gehalten werden; auch unterstützt die französische Regierung diese Industrie, indem sie eine namhafte Subvention zu der von Alais nach der Rhonemündung führenden Bahn gewährt.

Die im Wollschweiß enthaltenen Potaschesalze, welche nach den Resultaten der Fabriken von Maumené und Rogelet in Rheims und Elbeuf 5 Proc. vom Gewichte der Wolle an Potasche ergeben, also einer bedeutenden Production das Material liefern könnten, fanden nur allmälig Beachtung und die gegen Ende der sechziger Jahre auch in Deutschland sehr zur Ausbreitung gelangte Fabrikation der Schlempekohle wird hier zumeist nur noch als Nebengewerbe der Extraction des Zuckers aus der Melasse durch das Strontianverfahren betrieben, da es bei dem hohen Gehalt an Salpetersäure (der auch den Wollschweißsalzen eigen ist) nützlicher war, die Melasseschlempen direct den Feldern wieder zuzuführen [2]).

---

[1]) Vorster & Grüneberg in Köln haben schon von 1861 an Kaliumsulfat nach dem Leblanc-Verfahren auf Potasche verarbeitet; dagegen habe ich in Frankreich in der Fabrik von Tilloy, Délaune & Co. in Courrières von 1867 bis 1870 nach einem eigenen Verfahren durch kohlensauren Baryt große Quantitäten Potasche aus Kaliumsulfat dargestellt, welches theils aus Staßfurter Chlorkalium, theils aus Schlempekohlechlorkalium oder Tangaschеproducten gewonnen war. Ueber letztere Fabrikation siehe Chem. Ztg. 8, 1338 und 1375.

[2]) Für die deutsche Zuckerproduction des Jahres 1883/84 betrug nach meiner Rechnung der aus den Rüben entstammende Salzgehalt in Chlorkalium von 80 Proc. Reingehalt umgewandelt etwa 8000000 kg, welche aus den mit Osmose, Substitution oder ähnlichen Verfahren arbeitenden Fabriken den Feldern zurückgegeben und 7 000 000 kg, welche durch die sonstigen Rübenzuckerfabriken in die Melasse übergeführt wurden. Von letzterem Quantum gelangten durch das Strontianverfahren etwa 1 350 000 kg unter der Form von Schlempekohle zur Gewinnung und weitere 3 bis 4 Mill. Kilogr. als ebensolche, durch die Melasse auf Spiritus verarbeitenden Brennereien.

Der Ausbreitung des Kaliconsums kam es weiter zu statten, daß Liebig jener Zeit in lebhaftester Weise den Landwirthen die Wahrheit vor Augen hielt, daß man die gewaltigen Mengen von Kali und Phosphorsäure, welche dem Boden durch die immer intensivere Bewirthschaftung desselben entzogen würden, durch eine entsprechende künstliche Düngung zurückgeben müsse, wenn man denselben nicht einer allmäligen Erschöpfung entgegenführen wolle. Zwar waren in dieser Beziehung erst mancherlei Erfahrungen durchzumachen, die nicht immer ermuthigend auf die weitere Verbreitung der Kalisalze wirkten, nach und nach aber hat sich die Erkenntniß geläutert und zu Gunsten der Kalisalze entschieden. Gerade Amerika, welches uns seiner Zeit mit Potasche versah, gehört gegenwärtig für landwirthschaftliche Zwecke zu den bedeutendsten Consumenten der Staßfurter Kaliproducte.

Aber auch die übrigen Industrien konnten mit dem Anwachsen ihrer Productionen diese regelmäßige Bezugsquelle nicht mehr entbehren; in Folge dessen ist der Preis des Chlorkaliums ein in Rechnung zu ziehender Factor für sämmtliche Kalisalze geworden.

Der Norden Frankreichs, der durch die Verwendung der Schmierseife neben Westfalen der hervorragendste Consument für Potasche ist und dieselbe großentheils noch der Schlempekohle entnahm, empfand das Bedürfniß einer ausgleichenden Bezugsquelle für Jahre, in denen abhängig von klimatischen Verhältnissen die Schlempekohle an Potasche ärmer als sonst ausgefallen war.

Das Bestreben, Deutschland mindestens in der Herstellung der Potasche zu überflügeln, ließ gerade von dort aus zwei Verfahren der directen Umsetzung des Chlorkaliums zu Potasche ins Leben rufen.

Das erste derselben, gefunden von J. Ortlieb, beruht nach Analogie des Ammoniak-Sodaverfahrens auf der Anwendung des bei der Gewinnung der Schlempekohle in Retorten nach dem Bernard'schen Verfahren, zuerst in der Fabrik von Tilloy, Délaune & Cie. in Courrières dargestellten Trimethylamins und der Kohlensäure.

Unter der Aegide von Solvay wird der Erfinder dasselbe demnächst vielleicht auch in Anschluß an dessen Bernburger Ammoniak-Sodafabrik in größerem Maßstabe zur Ausführung bringen.

Für das zweite, welches nach dem Patent Engel auf der Gewinnung des in Gegenwart von Chlorkalium, kohlensaurer Magnesia und Kohlensäure sich abscheidenden Doppelsalzes der kohlensauren Kalimagnesia und Zersetzung desselben durch Glühen oder Lösen in Wasser beruht, sind in Le Havre, sowie in Staßfurt selbst größere Fabriken eingerichtet worden, scheinen jedoch bisher noch nicht alle Schwierigkeiten überwunden zu haben.

Sollte eins dieser Verfahren die von ihm erwartete Bedeutung erreichen, so würde hierdurch der Preis des Chlorkaliums noch directer als bisher den Werth der Potasche beeinflussen.

Wenn im Beginne der Staßfurter Chlorkaliumfabrikation die Industrie des Conversionssalpeters über drei Viertheile, am Eintritt der siebziger Jahre aber immer noch die Hälfte der Production in Anspruch nahm, so hat sich dies Verhältniß gegenwärtig zu Gunsten der sonstigen Anwendung geändert.

Im Jahre	Vergleichende Uebersicht des Chlorkaliumabsatzes an die verschiedenen Verbrauchszweige: für Pottasche kg	Salpeter kg	sonst. Producte kg	Landwirthschaft: hochgrädiges kg	Landwirthschaft: niedergrädiges kg	Vom Gesammtproduct	Rohsalzverbr. zu 1 Thl. Chlorkalium aller Art
1878	17 096 218 z. G.-Pr. 15,44 Proc. i. J. 69,3 " i. A. 30,7 "	30 653 208 27,68 Proc. 60,6 " 39,4 "	46 381 456 41,88 Proc. 17,5 " 82,5 "	7 817 556 7,07 Proc. 12,2 " 87,8 "	8 812 462 7,93 Proc. 25,5 " 74,5 "	37,6 Proc. 62,4 "	5,46
1879	14 532 848 z. G.-Pr. 15,73 Proc. i. J. 74,3 " i. A. 25,7 "	23 722 460 25,67 Proc. 48,2 " 51,8 "	39 945 023 43,23 Proc. 36,3 " 63,7 "	6 547 797 7,09 Proc. 22,1 " 77,9 "	7 653 672 8,28 Proc. 24,6 " 75,4 "	43,4 Proc. 56,6 "	6,11
1880	12 024 089 z. G.-Pr. 12,42 Proc. i. J. 52 " i. A. 48 "	27 609 736 28,51 Proc. 46,1 " 53,9 "	36 817 821 38,02 Proc. 62,6 " 37,4 "	8 706 521 8,99 Proc. 19,0 " 81,0 "	11 673 583 12,06 Proc. 26,5 " 73,5 "	48,3 Proc. 51,7 "	5,32
1881	15 287 230 z. G.-Pr. 13,26 Proc. i. J. 45,6 " i. A. 54,4 "	45 884 896 39,81 Proc. 51,6 " 48,4 "	35 175 474 30,52 Proc. 49,5 " 50,5 "	8 011 488 6,95 Proc. 15,6 " 84,4 "	10 907 362 9,46 Proc. 24,6 " 75,4 "	45,1 Proc. 54,9 "	6,42
1882	27 109 114 z. G.-Pr. 17,68 Proc. i. J. 58,9 " i. A. 41,1 "	51 519 406 33,85 Proc. 54,1 " 45,9 "	50 835 977 33,15 Proc. 44,7 " 55,3 "	8 581 935 5,60 Proc. 18,9 " 81,1 "	14 914 218 9,72 Proc. 21,9 " 78,1 "	46,7 Proc. 53,3 "	6,87
Summa	86 049 499 z. G.-Pr. 15,17 Proc. z. h. Pr. 16,7 " i. J. 60,0 " i. A. 40,0 "	179 785 706 31,84 Proc. 35,1 " 52,6 " 47,4 "	209 155 751 36,57 Proc. 40,4 " 41,2 " 58,8 "	39 665 297 6,93 Proc. 7,66 " 17,5 " 82,5 "	53 961 297 9,49 Proc. 24,3 " 75,7 "	44,4 Proc. 55,6 "	

Namentlich ist die Potascheproduction durch Rückgang der Gewinnung aus Holzasche in bedeutender Weise gestiegen und wenn man die für Zwecke der Fabrikation von blausaurem und chromsaurem Kali von den betreffenden Fabriken direct dargestellten Potaschemengen hinzuzieht, dürfte der ihr zufallende Chlorkaliumconsum hinter dem für Salpeter nicht weit zurückbleiben.

Sehr übersichtlich erhellt dies aus vorstehender Tabelle.

Unter den respectiven Quantitäten findet sich der Procentsatz, welchen dieselben zu der Gesammtproduction (z. G.-Pr.) einnehmen, sowie der Antheil, welcher hiervon im Inlande (i. J.) und im Auslande (i. A.) zur Verwendung kam. Die ersten vier Colonnen beziehen sich auf hochgrädige Waare, worunter solche von 80 Proc. und höherem Reingehalt verstanden ist; der Procentsatz zu dieser ist unter der Summe der 5 Jahresproductionen noch getrennt angegeben (z. h. Pr.). Die fünfte Colonne enthält niedergrädige Producte mit geringerem Gehalt als 80 Proc. In der vorletzten Colonne findet sich von der Gesammtproduction der im Inlande und im Auslande verarbeitete Antheil angegeben und in der letzten die zu 1 Theil Chlorkalium aller Art verwendete Quantität Rohsalz.

Wenn Einigkeit der Chlorkaliumfabrikanten schon früher diese Uebersichten ermöglicht hätte, würde man aus denselben manchen lehrreichen Hinweis für eine Anzahl damit zusammenhängender Industrien haben schöpfen können.

Erfährt man hierzu, daß von dem in Deutschland producirten Salpeter auch heute noch über $^2/_3$ exportirt werden und daß die Ausfuhr von Potasche die Einfuhr 1880 noch um 6 210 000 kg, 1881 um 5 529 700 kg und 1882 um 7 302 380 kg überragte, so geht hieraus klar hervor, wie sehr das Ausland durch die Staßfurter Salzlager Deutschland tributpflichtig geworden ist und die Absicht eines Industriellen aus Marseille, das eine Art Mutterlauge darstellende Wasser des Todten Meeres auf Chlorkalium zu verarbeiten, dürfte so rasch hieran noch nichts ändern.

Relativ am höchsten betheiligt ist das Ausland bei dem im Durchschnitt der 5 Jahre 16,42 Proc. der Gesammtproduction betragenden Antheile des landwirthschaftlichen Verbrauchs. Im Mittel entfallen hiervon nur 20,9 Proc. auf das Inland und 79,1 Proc. auf das Ausland.

Von den letzteren kommen wiederum:

51,8 Proc. auf Amerika,
32,2 „ „ Frankreich,
12,4 „ „ England,
1,6 „ „ Schweden und Norwegen,
1,0 „ „ Belgien.

Aehnliche Verhältnisse zeigt auch die Ausfuhr des Kainits, indem von den für landwirthschaftliche Zwecke abgegebenen Quantitäten (siehe S. 91)

in 1880 ans Ausland 81,4 Proc., ans Inland 18,6 Proc.
„ 1881 „ „ 85,4 „ „ „ 14,6 „
„ 1882 „ „ 75,8 „ „ „ 24,2 „

gelangten.

Anfänge und Entwickelung der Staßfurter Kaliindustrie.

Nachdem im Jahre 1857 Rose und Rammelsberg den hohen Gehalt der Abraumsalze an Kalium- und Magnesiumsalzen nachgewiesen hatten, wurden auf Veranlassung der oberen königl. preußischen Bergbehörde zunächst an eine Anzahl chemischer Fabriken kleine Quantitäten derselben gesandt, mit der Aufforderung zu Versuchen über deren technische Verwerthung.

Entsprechend der vorgeschilderten Situation hatten diese zumeist das weite Absatzgebiet der Landwirthschaft im Auge, fielen jedoch so wenig ermuthigend aus, daß im Jahre 1858 von einer weiteren Förderung abgesehen wurde und 1859 bereits die Vorbereitungen getroffen waren, die zu den Abraumsalzen führende Strecke durch dichte Vermauerung abzuschließen.

Diese Maßregel war auf gutachtliche Empfehlung des Oberbergamtes zu Halle zum Beschluß erhoben worden, weil letzteres in dem Vorkommen von Anhäufungen brennbarer Gase und in einer, bei der Zerfließlichkeit der Salze leicht denkbaren Ansammlung von Wassern, Gefahren für den zunächst doch allein im Auge gehabten Bergbau auf Steinsalz befürchtete.

Reichardt sprach bei seinem damaligen Besuch des Werkes sich mehrseitig für eine vorauszusehende Wichtigkeit dieses an sich einzigen Vorkommens aus und den Bemühungen Franks, der von dem damaligen Chef des preußischen Bergwesens Krug v. Nidda kräftigst und nachhaltigst unterstützt wurde, gelang es endlich, die Erhaltung des Kalisalzbergbaues durchzusetzen.

Im Jahre 1860 versuchte dann die königliche Bergbehörde die Abraumsalze im gemahlenen Zustande direct an die Landwirthe abzusetzen, bei dem hohen Gehalte an Chlormagnesium erwies sich jedoch deren directe Anwendung in den meisten Fällen eher nachtheilig als nützlich.

A. Frank, seit 1858 Chemiker in der Staßfurter Zuckerfabrik von Bennecke & Hecker, suchte 1860 um staatliche Unterstützung zur Anlage einer Fabrik für die Verarbeitung der Abraumsalze nach und reichte später auch dem herzoglich anhaltischen Staatsminister v. Schätzell ein Promemoria über die Anlage einer solchen, bezweckend die Verarbeitung der Kalisalze auf Chlorkalium, Kaliumsulfat, Glaubersalz, Magnesia und Salzsäure ein, wurde jedoch beiderseits abschläglich beschieden.

Von den chemischen Fabriken, die auf Veranlassung der Bergbehörde Versuche damit angestellt hatten, bezog im Jahre 1860 nur C. Kulmitz in Sarau (Schlesien) 15 000 kg und Sigrist & Co. in Buckau 60 000 kg und im Jahre 1861 nochmals 460 000 kg, die letztere theils direct mit Chilisalpeter umzusetzen, theils durch Zusammenschmelzen mit Kalk oder Schlempekohle von der schädlichen Wirkung des Chlormagnesiums zu befreien und für die Landwirthschaft geeigneter zu machen suchten.

Auch Frank, der am 1. März 1861 in der polytechnischen Gesellschaft zu Berlin einen Vortrag über die Abraumsalze und ihre Verwerthung hielt, hatte diese Absicht namentlich mit ins Auge gefaßt und derselben verdankte ein Patent sein Entstehen, welches er am 21. März 1861 erhielt, nachdem er bereits Ende August darum eingekommen war.

Der wesentlichste Punkt dieses Patentes bestand im Calciniren der Abraumsalze in geeigneten Oefen, um die Zerstörung des Chlormagnesiums zu bewirken.

Die auf die Ueberspeculation des Jahres 1857 folgende Krisis hatte den Kapitalisten Mißtrauen gegen alle, namentlich mit dem Bergbau zusammenhängende Unternehmungen eingeflößt und ein durch persönliches Bemühen Krug v. Nidda's projectirtes Unternehmen, zu dessen Leitung Frank ausersehen war, zerschlug sich durch die lange Frist, welche bis zur definitiven Genehmigung des Kalisalzbergbaues verstrich.

So gelang es Frank[1]) erst im Jahre 1861 von einem Hamburger Hause (Philippi & Speier) das für eine kleine Fabrikanlage erforderliche Capital zu erhalten.

Er begann mit dem Bau derselben im Mai 1861 und eröffnete deren Betrieb am 1. October desselben Jahres.

Innerhalb dieses Jahres bezog er an Rohsalz

im October	111 750 kg
im November	91 000 „
im December	110 500 „

Die Firma Vorster & Grüneberg in Köln, die in Kalk bereits eine Fabrik von Kalisalpeter und Potasche besaß, begann am 1. August 1861 mit dem Bau ihrer bereits vollkommeneren und in größerem Maßstabe angelegten Fabrik, diese kam aber erst im Januar 1862 unter Michels in Betrieb; inzwischen hatte die Firma Ende August 1861 bereits 1200 kg und im October 1861 weitere 55 000 kg Rohsalz nach ihrer Fabrik in Kalk bezogen.

Das erste hochgrädige Chlorkalium aus den Abraumsalzen scheint von Baumeister Fölsche im Verein mit Apotheker Löfaß in einem gemietheten Fabriklocale in der Sudenburg bei Magdeburg dargestellt worden zu sein.

Fölsche bezog vom Juli bis December 1861 111 000 kg Abraumsalz und suchte am 6. December 1861 bei dem königl. Ministerium in Berlin um ein Patent nach, das ihm am 30. April 1862 gewährt wurde. Dasselbe enthielt alle die wesentlichsten Grundzüge des heutigen Verfahrens, für welches Balard

[1]) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. Bd. XII, 1868 und Bd. XIII, 1869.

viel früher schon in seiner classischen Arbeit über die Gewinnung der Meeressalze ein Vorbild geschaffen hatte.

Im Herbst 1861 übernahm die Firma W. Siebel & Söhne jene Versuchsfabrik und errichtete eine bedeutendere Anlage in dem Braunkohlenlager besitzenden Dorfe Foederstedt nahe Staßfurt, die vom Jahre 1862 ab größere Quantitäten hochgrädigen Chlorkaliums producirte, aber im Jahre 1866 aufgegeben werden mußte, weil ihre weggelassenen Endlaugen die dortigen Brunnen verunreinigt hatten.

Im Jahre 1862 entstanden zwei weitere Fabriken.

Eine kleinere, durch R. F. Löfaß, den früheren Mitarbeiter von Fölsche, in der Sudenburg bei Magdeburg, die dann 1863 nach Staßfurt verlegt wurde; die andere in Staßfurt selbst durch die Firma Leisler & Townsend in Glasgow. Letztere trat durch vielfache Anwendung mechanischer Hülfsmittel, sowie die sofortige Höhe ihrer Verarbeitung aus dem Rahmen der bisherigen Fabriken hervor und wurde von Dupré geleitet.

Nachdem im Jahre 1862 auch auf anhaltischer Seite ein Schacht niedergebracht worden war, begann im Herbste dieses Jahres auf Veranlassung der herzogl. Regierung Fr. Müller, Besitzer des Alaunwerkes Neuglück bei Eisleben, die Anlage der ersten Fabrik auf anhaltischem Territorium und noch bevor diese Anfangs April 1863 unter Leitung des ihr jetzt noch vorstehenden Vertreters Max Winkler in Betrieb kam, nahm ebendaselbst die Firma Ziervogel & Tuchen eine Fabrik in Angriff, die im September desselben Jahres zu arbeiten anfing.

Beide Anlagen verdienen noch einer besonderen Erwähnung, da die erstere mehrfach bereits im Salzwerk Artern erworbene Erfahrungen und Einrichtungen in das Leopoldshaller Werk übertrug, die zweite aber einem besonderen Verfahren der Chlorkaliumfabrikation ihren Namen gab.

Vom Ende 1863 an entstanden in Staßfurt noch die Firmen Lindemann & Co. und Frölich & Freitag.

Letztere gelangte später an Vorster & Grüneberg und wurde seit December 1871 mit der Staßfurter Mutterfabrik dieser Firma als Actiengesellschaft Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg weiter betrieben. Durch bedeutende Abschreibungen wurde von 1874 ab beginnend, das auf dieser lastende hohe Capital wesentlich reducirt und 1882 ging noch die Fabrik von Leisler & Townsend in die Hände der Gesellschaft über.

Zwei kleinere in Calbe a. S. aufgetauchte Fabriken, die eine von Giesemann, verschwanden sehr rasch wieder vom Schauplatz.

Weiter entstand nach 1863 die Sulfatversuchsfabrik von Clemm, nahe der Börnecker Braunkohlengrube, die erst etwa 1867 unter Aufgabe der bis dahin verfolgten Ziele von der Firma Zimmer & Co. in eine Chlorkaliumfabrik umgewandelt wurde. 1869 und 1870 wurden in Staßfurt noch die Fabriken von Thörl & Heidtmann, später mit der den gleichen Besitzern gehörigen Salpeterfabrik zu Harburg als Chemische Fabrik Harburg-Staßfurt, Actiengesellschaft, vereinigt, und die von Horn errichtet, welch Letztere 1879 an die Salpeterfabrik von Veit & Philippi überging.

In Schönebeck wurden gebaut die Fabrik von Edelmann & Co., die jedoch nur kurze Zeit als Chlorkaliumfabrik im Gange war, und die von Vester & Co., welche unter Beifügung einer Schwefelsäurefabrik in die Schönebecker Chemische Fabrik, Actiengesellschaft, überging, später aber liquidirte und zur Zeit von F. A. Robert Müller & Co. betrieben wird[1]).

Auf anhaltischer Seite entstanden nach 1863 die Firma Gebr. Kiesel & Co., später in Kiesel & Lücke und noch später in F. H. Lücke umgewandelt, und die Firmen Thiemann & Förster und Paul & Falke. Letztere ging für kurze Zeit an Vorster & Grüneberg, dann an Lossen über.

1864 entstand die Leopoldshütte von Douglas, geleitet von Wandel, und die Firma Sachse, Esche & Co., später Hanse, Esche & Co.

1865 wurde in dem nahen Neundorf eine kleine Fabrik von Maurer Göricke aufgethan, die aber nur ein halbes Jahr existirte; eine größere Fabrik von Wüstenhagen & Co. in dem benachbarten Hecklingen.

1867 und 1868 entstanden die Anlagen von Andrä & Grüneberg, Wünsche & Göring und von F. R. Kiesel (später Chemische Fabrik Ascania, Actiengesellschaft, Dirigent Korndorff).

1869 die von Kevel & Lucke.

1871 die von Jena, Held & Winterfeld (später Jena & Winterfeld); C. Nette, Faulwasser & Co.; Concordia, Actiengesellschaft; Friedrichshütte (dieselbe ging Anfang der achtziger Jahre nebst der Fabrik von Andrä & Grüneberg in den Besitz von Vorster & Grüneberg über); Stein, Kietz & Dechendt (später Stein & Kietz, dann C. Kietz); Müller & Allihn; Schachnow & Wolff; Maigatter, Green & Co. und ein Anbau der Leopoldshütte (Neuleopoldshall).

In eine Actiengesellschaft ging über die Fabrik von Ziervogel & Tuchen, in eine zweite die Leopoldshütte mit ihrem Neubau, Thiemann & Förster, Lossen, Jena & Winterfeld und F. H. Lücke.

Im Jahre 1872 wurden diese beiden Actiengesellschaften vermehrt durch die bedeutende Neuanlage zur ehemaligen Ziervogel-Tuchen'schen Fabrik und unter Zuziehung der Staßfurter Fabrik von A. Frank zu einer Actiengesellschaft: Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall, zusammengethan, deren Generaldirection bis 1875 in den Händen von Frank war, welcher eine werthvolle Braunkohlengrube in Gr. Mühlingen dazu erwarb, während unter seinem Nachfolger Borsche 1878 noch die Fabrik von Hanse, Esche & Co. hinzu und später die Betheiligung an dem Schacht Ludwig II. zustande kam.

Wie von 1863 zu 1864 die Zahl der Fabriken von 11 auf 18 angewachsen und Ueberproduction eingetreten war, in Folge deren fünf Fabriken theils zu Grunde, theils in andere Hände übergingen, so stieg in gleicher Weise von 1871 zu 1872 die Zahl der Fabriken von 25 auf 33 und beide Salzwerke vermochten nicht mehr genügend Rohmaterial zu beschaffen, um die Ansprüche sämmtlicher Fabriken zu befriedigen.

---

[1]) Nicht zu verwechseln mit der Schönebecker Chem. Fabrik (Sodafabrik) von Hermann.

Wiederum trat von Ende 1872 an ein stetiger Preisrückgang des Chlorkaliums ein, der von 1874 ab eine Anzahl der Fabriken zum Stillliegen brachte.

Wenn 1865 die Krisis zu Versuchen der weiteren Verarbeitung des Chlorkaliums und namentlich zu einer besseren Beachtung der Abfallproducte (Glaubersalzindustrie und Bromindustrie) geführt hatte, so brachte die neuere Krisis nur vereinzelte Versuche der Art, wohl aber in der Folge eine vollständige Neugestaltung einer Anzahl der älteren Fabriken, welche dieselben concurrenz- und productionsfähiger machen sollte.

Weiter kam unter dem Druck der Umstände im März 1876 eine Vereinigung zustande, der die größere Anzahl der Fabriken beitrat, mit dem Zwecke, nicht unter einem gewissen Minimalpreise zu verkaufen, welcher allwöchentlich durch gegenseitige Abwägung von Angebot und Nachfrage festgestellt werden sollte.

Diese Vereinigung bewährte sich jedoch nur so lange die Nachfrage einigermaßen lebhaft blieb und im Herbst 1877 löste sie sich wieder auf, der freien Concurrenz allein die Preisbestimmung überlassend.

Von Fabriken erwarb die Concordia (Dirigent Langbein), welche, als einzelne Fabrik betrachtet, bereits das bedeutendste Quantum Abraumsalze täglich und zwar lediglich auf Chlorkalium verarbeitete, im Jahre 1875 die Anlage von Wünsche & Göring, die zuletzt ganz im Großen Kaliumsulfat aus Chlorkalium und Kieserit dargestellt hatte und 1877 auch noch die früher Kevel & Lucke'sche Fabrik, nachdem diese inzwischen mehrere Jahre in anderen Händen gewesen, aber nicht mehr auf Chlorkalium betrieben worden war.

Die verhältnißmäßig sehr lebhafte Conjunctur, die sich mit dem Jahre 1876 einstellte und 1877 einen Höhepunkt erreichte, hatte die meisten Fabriken wieder in Gang gebracht und das Quantum der täglich verarbeiteten Rohsalze betrug eine Zeit lang 2 Millionen Kilogramm, ohne daß irgendwo zu Lager gearbeitet wurde.

Dies war um so erfreulicher, als auch das Westeregelner Salzwerk Douglashall seit 1875 eine bedeutende Anlage zur Verarbeitung seiner eigenen Kalisalze in Betrieb gebracht hatte, die unter der technischen Leitung von C. Schmidt zu einer täglichen Verarbeitung von 3 bis 400 000 kg Abraumsalze vorgesehen war.

Unter Hinzuziehung der in Börnecke gelegenen Fabrik von Zimmer & Co. wurde dieses Werk 1881 unter dem Namen Consolidirte Alkaliwerke zu Westeregeln in eine Actiengesellschaft umgewandelt.

Als weitere Veränderungen ging 1882 die Fabrik von N. F. Löfaß in Staßfurt aus der Hand von Köppen an die Firma F. W. Berk Chemische Fabrik über und es erstanden in Staßfurt zwei neue Etablissements, das erste, eine Ammoniak-Sodafabrik, errichtet von der Buckauer Chemischen Fabrik, Actiengesellschaft; das zweite, die Seite 102 erwähnte Potaschefabrik der französischen Firma Société anonyme de Potasse.

Am 1. April 1879 war es zwischen den Schachtbesitzern zu einer Convention gekommen, die in einer beschränkten, den jeweiligen Bedürfnissen des Marktes anzupassenden Rohsalzförderung gipfelte.

Auf Grund der bisherigen Rohsalzlieferungen sollte von einer zunächst auf 1,8 Millionen Kilogramm festgesetzten Gesammtförderung das anhaltische Werk

50 Proc., das königl. preußische Werk $27^{1}/_{2}$ Proc., Westeregeln $12^{1}/_{2}$ Proc. und Neustaßfurt 10 Proc. liefern.

Ein Mehrquantum fiel bis zu 2 Millionen Kilogramm, je zur Hälfte an Anhalt und Neustaßfurt, weitere Quanten sollten aber nach obigem Verhältniß repartirt werden.

Gleicher Zeit erhöhten die Schachtbesitzer den Preis für das Rohsalz von 80 Pf. auf 1 Mk. pro 100 kg und als die Chlorkaliumpreise diesem Aufschlage nicht entsprechend folgen wollten, kam zwischen den nicht für eigenen Consum arbeitenden Fabriken eine Verständigung zuwege, wonach ein, je nach der Nachfrage zu regulirender Minimalpreis für das Chlorkalium fixirt wurde.

Ganz in Uebereinstimmung mit den wiederholten Erfahrungen, die A. Frank 1873 auf Wunsch der preußischen Regierung durch übersichtliche Zusammenstellung beleuchtet hatte, ging der Consum hierdurch nicht zurück, sondern lediglich von der gerade herrschenden Nachfrage abhängig, wurden rasch die vorhandenen Lager geräumt und der Mehrverbrauch stieg, bis er im letzten Quartal 1882 die bis dahin noch nicht dagewesene Höhe einer täglichen Rohsalzförderung von 3,6 Millionen Kilogramm erreichte.

Als aber 1882 das Ascherslebener Werk, welches eine eigene Chlorkaliumfabrik in großartigem Maßstabe angelegt hatte (Dirigent Hugo), in unerwartet rascher Weise zur Entwickelung gelangte, war es gerade diese Convention, welche ihm sofort Absatz für seine nach kurzer Frist auf täglich 750 000 kg gesteigerte Rohsalzverarbeitung verschaffte. Fühlbarer gemacht durch einen bereits wieder eingetretenen Rückgang in der Nachfrage wurde dies zur Ursache, die bisherige Convention der Schächte für den 1. October 1883 zu kündigen.

Nach mehrfach vergeblichen Unterhandlungen, die namentlich dem Widerspruch des Leopoldshaller Werkes begegneten, dem eine bedeutende Reduction seiner bisherigen Förderung zugemuthet wurde, kam, gültig vom 15. October ab auf eine Dauer von 5 Jahren, ein Vertrag zustande, wonach von einer zunächst auf 3 Millionen Kilogramm angenommenen Tagesförderung entfallen sollte:

Auf das königl. preußische Salzwerk	20 Proc.	mit	600 000 kg
„ „ herzogl. anhaltische „	24 „	„	720 000 „
„ die Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln .	16 „	„	480 000 „
„ das Salzwerk Neustaßfurt	16 „	„	480 000 „
„ die Kaliwerke Aschersleben.	16 „	„	480 000 „
„ den Schacht Ludwig II. bis zu	8 „	„	240 000 „

Den Consolidirten Alkaliwerken zu Westeregeln wurde außerdem noch nachgelassen jährlich bis 3,5 Millionen Kilogramm ihres Fertilizer genannten Productes in einer Qualität von 75 bis 85 Proc. Chlorkalium und mindestens 5 Proc. Gehalt an Magnesiumsulfat aus dem dazu nöthigen Rohsalz herstellen zu dürfen.

Hingegen mußten nachträglich die drei Privatwerke noch zugeben, daß die Förderung des Schachtes Ludwig II., von dem ihnen zugestandenen Förderquantum zu gleichen Theilen in Abzug gebracht würde.

Ehe es zu diesem Vertrage kam, hatte die Gewerkschaft Neustaßfurt, um allen Eventualitäten begegnen zu können, bereits die Anlage einer bedeutenden Fabrik in Angriff genommen (Dirigent Precht), die schon 1883 mit einer täglichen Verarbeitung von 300 000 kg in Gang kam und vom 1. Juni 1884 ab das ganze der Gewerkschaft zustehende Quantum Rohsalzes selbst verarbeitete.

Der Schacht Ludwig II., von dem aus bei 460 m Tiefe eine erste Strecke und 20 m tiefer eine zweite Querstrecke nach dem Kalisalz hin angelegt worden ist, förderte im Beginne 1884 bereits 60 000 kg Rohsalz täglich und kam von Mitte Juli ab in regelmäßigen Betrieb.

Später werden die Salze wahrscheinlich auch in einer besonderen Fabrikanlage verarbeitet werden oder die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall werden ihren Antheil von $^3/_4$ der Förderung durch eine über die Bode hinweglaufende Drahtseilbahn zugeführt erhalten und die Staßfurter Chemische Fabrik wird den ihrigen auf der günstig gelegenen früher Leisler & Townsend'schen Fabrik verarbeiten.

Der den beiden fiscalischen Schächten zufallende Antheil an Rohsalz wird auch weiterhin nach dem bisher gültigen Vertheilungsmodus den einzelnen Fabriken zugeführt werden, wonach entfallen:

23,3	Proc.	an die Vereinigten Chemischen Fabriken, Actiengesellschaft zu Leopoldshall,
12,2	„	an die Staßfurter Chemische Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Actiengesellschaft zu Staßfurt,
12,2	„	an die Concordia, Chem. Fabrik, Actiengesellschaft zu Leopoldshall,
6,3	„	„ Wüstenhagen & Co., Chemische Fabrik in Hecklingen,
5,3	„	„ Vorster & Grüneberg in Leopoldshall,
4,5	„	„ Friedrich Müller in Leopoldshall,
3,9	„	„ F. A. Robert Müller & Co., Chemische Fabrik in Schönebeck,
3,7	„	„ G. Lindemann & Co. in Staßfurt,
3,5	„	„ die Chemische Fabrik Harburg-Staßfurt, Actiengesellschaft in Staßfurt,
3,3	„	„ die Ascania, Chemische Fabrik, Actiengesellschaft in Leopoldshall,
3,2	„	„ Maigatter, Green & Co. in Leopoldshall,
2,9	„	„ F. W. Berk, Chemische Fabrik in Staßfurt,
2,9	„	„ Müller & Allihn in Leopoldshall,
2,7	„	„ Beit & Philippi in Staßfurt,
2,5	„	„ C. Nette, Faulwasser & Co. in Leopoldshall,
2,4	„	„ Schachnow & Wolff in Leopoldshall,
2,2	„	„ C. Kietz in Leopoldshall.

Den fehlenden Antheil von 3 Proc. erhielt bis zum Januar 1884 und auch weiterhin, die früher Zimmer & Co. gehörige Fabrik, welche in die Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln mit aufgenommen wurde.

Durch fernere Uebereinkunft der mit eigenen Fabriken versehenen drei Privatsalzwerke und der obengenannten Chlorkaliumfabriken, bis auf vier derselben, die nur für eigenen Bedarf arbeiten, kam auf die vorläufige Dauer von fünf Jahren

ein Verkaufssyndicat zustande, durch dessen Hand sämmtliche Abschlüsse auf Chlorkalium, von 75 Proc. Reingehalt ab, ausgefertigt werden und welches die Ausführung derselben den Fabrikanten überweist.

Nur Producte von weniger als 70 Proc. Gehalt dürfen diese auf eigene Hand verkaufen und nur auf jedesmal besonders vom Generalvertreter eingeholte Genehmigung ist es den Mitgliedern gestattet, an Landwirthe oder Düngesalzhändler kleine Quantitäten hochgrädiger Waare direct abzugeben.

Das von den Consolidirten Alkaliwerken zu Westeregeln hergestellte, mit dem Namen Fertilizer bezeichnete Product unterliegt den obigen Bedingungen nicht; doch wurde der Fabrik für dessen Bereitung ein Extraquantum Rohsalz nicht mehr bewilligt.

Die auf dem Schachte Ludwig II. geförderten Salze werden, so lange dieser Schacht noch nicht mit der Bahn in Verbindung ist, durch das Convenium einigen bislang ebenfalls ohne solche Verbindung existirenden Leopoldshaller Fabriken zugewiesen, welche sie per Achse abfahren und dafür eine kleine Frachtentschädigung erhalten.

Für das Jahr 1884 hat sich definitiv der tägliche Consum an Carnallit für Zwecke der Chlorkaliumfabrikation im Mittel auf 2 445 645,5 kg gestellt; der Gesammtconsum betrug 733 693 650 kg, kam also nahezu auf den Verbrauch des Jahres 1881 zurück.

Auf die einzelnen Werke entfiel hiervon:

Auf das Königl. Werk zu Staßfurt	140 852 400 kg
„ „ Herzogl. Werk zu Leopoldshall . . .	180 341 500 „
„ Douglashall zu Westeregeln	127 809 800 „
„ die Gewerkschaft Neustaßfurt	128 880 650 „
„ Schmidtmannshall bei Aschersleben . . .	127 396 250 „
„ den Schacht Ludwig II. bei Staßfurt . .	28 413 050 „

Die enorme Steigerung, welche die Zuckerproduction des europäischen Continents innerhalb der letzten Jahre erfahren hat, konnte durch den Seite 101, Fußnote 2 angedeuteten Betrag salinischer Abfallproducte ebenfalls nicht ganz ohne Rückwirkung auf die Staßfurter Kalifabrikation bleiben, da durch die Rückgabe der Schlempen auf die Felder der Bedarf an Kalidüngesalzen geringer wird, namentlich aber von Frankreich her, welches seine Rübenzuckermelassen immer noch zumeist auf Alkohol und Schlempekohle verarbeitet[1]), Chlorkalium für Potasche nicht mehr verlangt, sondern angeboten wurde.

---

[1]) Nach gef. Mittheilungen eines der ersten, nordfranzösischen Großindustriellen dieser Branche ist auch jetzt dort die Extraction von Zucker nur für die in Raffinerien abfallenden Melassen steuerfrei; von den in Rübenzuckerfabriken dargestellten Melassen unterliegt etwa $1/_8$ dem Verfahren der Osmose, aus dem Reste werden als Durchschnitt der letzten Jahre 18 bis 20 Mill. Kilogr. Schlempekohle producirt.

Nach einer Berechnung von mir, die auf mehreren hundert Analysen dartiger Schlempekohlen aus den Jahren 1863 bis 1870 beruht, entsprechen 100 Thle. der französischen Schlempekohle 81 Thln. eines Chlorkaliums von 75,7 Proc. Reingehalt; die obigen Zahlen würden demnach einer jährlichen Production von 13,5 bis 15 Mill. Kilogr. achtzigprocentigen Chlorkaliums gleichkommen.

Im Jahre	Carnallit-consum, soweit die Werke denselben getrennt angegeben kg	Verhältniß des Consums zum vorhergehenden Jahre, dieses gleich 100 gesetzt	Gesammtansteigen des Consums vom Jahre 1862 ab	Zahl der arbeitenden Fabriken	Preis für 100 kg Rohsalz Mk.	Marktpreis für 100 kg Chlorkalium mit 80 Proc. Reingehalt Mk.
1861	2 361 650	—	—	2	1,60	36
1862	19 790 113	838	1	4	1,60	30
1863	58 392 213	295	3	13	1,60 — 2	27
1864	115 606 525	198	6	18	1,60	24 21 19,5
1865	91 754 175	79	5	16	1,60 1,20 0,80	19,5 12,5
1866	138 662 325	151	7	16	0,80	12,5
1867	143 346 600	103	7	17	0,80	12,5 — 13
1868	169 588 200	118	8	18	0,80	12,7 — 13,2
1869	214 177 100	126	11	20	0,80	13 — 14,5
1870	271 586 400	127	13	21	0,80	13,8 — 18,5
1871	338 421 900	125	17	25	0,80	18,16 — 18,5
1872	471 497 250	139	24	33	1,10	18,7 — 16,2
1873	443 818 050	94	22	32	1,20 0,80	16 — 12
1874	420 107 900	95	21	24	0,80	13 — 12,5
1875	505 071 925	120	25	29	0,80	12,5
1876	564 107 775	112	28	31	0,80	12
1877	771 832 275	137	39	32	0,80	11
1878	735 710 700	95	37	33	0,80 1	9,2
1879	610 396 950	83	31	33	1	11
1880	528 053 300	87	27	33	1	11,5
1881	744 699 075	141	37	33	1	12,7 — 16
1882	1 059 304 765	142	53	33	1	14,5
1883	950 203 233	90	48	35	1	13,3
1884	755 118 288	79	38	35	1 1,12	13,4

Aus dem Varek werden zur Zeit dort und wohl auch in England Kaliumsalze gar nicht mehr abgeschieden und das im Rhonedelta (S. 54) aus Meerwasser gewonnene Chlorkalium wird von der eigenen Fabrik auf Kaliumchlorat ꝛc. weiter verarbeitet, so daß als sonstige namhafte Quellen für Kaliumsalze nur noch die aus Holzasche und aus dem Wollschweiß dargestellte, je auf etwa 10 Mill. Kilogr. anzuschlagende Potasche übrig bleibt.

Das Schlempekohlechlorkalium, welches man für die Potascheindustrie dem Staßfurter Chlorkalium vorzieht, wird jedenfalls von Frankreich her zunächst in England das Staßfurter Product ersetzen, aber auch in Deutschland ist es Veranlassung geworden, die westlichen und östlichen Potaschefabrikanten in zwei Lager zu spalten, indem die östlichen für eine Herabsetzung der Staßfurter Chlorkaliumpreise, die westlichen, begünstigt durch das französische Product gegen eine solche sind.

Die Potaschepreise selbst sind als Folge der Ueberproduction auf eine Stufe herabgesunken, die sie vorher noch nie erreicht haben.

Eine weitere directe Concurrenz des Chlorkaliums liegt in der von Amerika aus vermehrten Nachfrage nach schwefelsaurer Kalimagnesia, so daß es angesichts der früheren Schwankungen im Consum nicht zu verwundern ist, daß das Consortium die in 1885 darzustellende Quantität Chlorkalium (siehe die Chlorkaliumproduction auf S. 222) noch mehr beschränken zu müssen geglaubt hat.

In Folge dessen arbeiten die einzelnen Fabriken nur drei Tage in der Woche und die Actiengesellschaften, welche mehrere Fabriken besitzen, lassen einen Theil derselben still stehen.

Aber auch die mit eigenen Fabriken versehenen Salzwerke können ihre Productionsfähigkeit meist nur zu zwei Dritttheilen ausnutzen und dabei steht für die nächsten Jahre auch die Mitbewerbung eines neuen Kalisalzwerkes, etwa von Solvay, dessen Schacht zunächst stark mit Wasser zu kämpfen hat, oder von Vienenburg, vom Huy, Thiederhall oder selbst von Mecklenburg in Aussicht.

Da durch den Eintritt einer neuen Concurrenz, die bis October 1888 gültige Convention aufgehoben wird, sieht man einem derartigen Ereigniß allgemein mit nervöser Spannung entgegen und sucht bereits jetzt nach Ersatz für etwaige weitere Ausfälle in der Production des Chlorkaliums.

So sind in neuerer Zeit die mannigfachsten Bestrebungen auf die Vereinfachung der Fabrikation von Kaliumsulfat und Potasche gerichtet und zu den S. 102 erwähnten Projecten werden weitere Unternehmungen, namentlich von Schmidtmannshall und Neustaßfurt beabsichtigt, von denen erstere das Chlorkalium als Ausgangspunkt benutzen, letztere sich an das bereits bewährte Leblanc'sche Verfahren anlehnen wird. (Näheres unter der Gewinnung von Potasche.)

Einen guten Ueberblick über die Schwankungen der Consum- und Preisverhältnisse bietet die einer älteren Zusammenstellung von A. Frank sich anreihende Tabelle S. 113, wobei nur zu bemerken ist, daß der Carnallitconsum dort etwas höher angegeben ist, als die wirkliche Verarbeitung auf Chlorkalium, welche erst seit dem Bestehen des Conveniums getrennt notirt wird.

Die letzte auf Veranlassung von Bergrath Schreiber hergestellte Tabelle (S. 115) über den Gesammtabsatz an Salzen der Kalisalzschichten läßt erkennen, wie durch Zusammenfassung fünfjähriger Zeiträume die Perioden des Rückganges verschwinden.

Seinem Gehalte entsprechend ist 1 Thl. Kainit hierbei gleich 1,25 Thln. Carnallit gerechnet, während die sonstigen kalihaltigen Producte mit ihrem wirklichen Gewicht aufgenommen worden sind.

Gesammtabsatz an Kalisalzen.

(4 Thle. Kainit sind als 5 Thle. Carnallit berechnet).

	In Centnern	In Kilogr.	Durchschnittsabsatz von je 5 Jahren		
				In Centnern	In Kilogr.
1861	45 860	2 293 000	1861 — 65	1 141 189	57 059 450
1862	394 942	19 747 100	1862 — 66	1 704 020	85 201 000
1863	1 167 435	58 371 750	1863 — 67	2 240 280	112 014 000
1864	2 309 947	115 497 350	1864 — 68	2 735 361	136 768 050
1865	1 787 763	89 388 150	1865 — 69	3 206 099	160 304 950
1866	2 860 013	143 000 650	1866 — 70	4 021 811	201 090 550
1867	3 076 243	153 812 150	1867 — 71	4 972 796	248 639 800
1868	3 642 838	182 141 900	1868 — 72	6 321 907	316 095 350
1869	4 663 636	233 181 800	1869 — 73	7 388 181	369 409 050
1870	5 866 325	293 316 250	1870 — 74	8 164 126	408 206 300
1871	7 614 940	380 747 000	1871 — 75	9 111 142	455 557 100
1872	9 821 799	491 089 950	1872 — 76	9 932 938	496 646 900
1873	8 974 208	448 710 400	1873 — 77	11 231 674	561 583 700
1874	8 543 356	427 167 800	1874 — 78	12 550 408	627 520 400
1875	10 601 408	530 070 400	1875 — 79	13 536 141	676 807 050
1876	11 723 918	586 195 900	1876 — 80	14 228 037	711 401 850
1877	16 315 479	815 773 950	1877 — 81	15 659 106	782 955 300
1878	15 567 878	778 393 900	1878 — 82	17 390 508	864 525 400
1879	13 472 020	673 601 000	1879 — 83	19 266 775	963 338 750
1880	14 060 890	703 044 500	1880 — 84	20 653 193	1 032 659 650
1881	18 879 263	943 963 150			
1882	24 972 487	1 248 624 350			
1883	24 949 216	1 247 460 800			
1884	20 404 109	1 020 205 450			
	231 715 973	11 585 798 650			

Chlorkalium.

Allgemeines. — Vorkommen.

Das Chlorkalium wurde im 17. Jahrhundert von Sylvius de la Boë entdeckt und als Sal digestivum oder Sal febrifugum Silvii in den Arzneischatz aufgenommen.

Ueber den primären Ursprung desselben aus der gegenseitigen Zersetzung von Kaliumsulfat und Chlorcalcium siehe S. 70.

Die weite Verbreitung des Chlornatriums giebt häufig Veranlassung zu einer Bildung von Chlorkalium, indem sich ersteres mit den meisten Kaliumsalzen zu Chlorkalium und dem entsprechenden Natriumsalze umsetzt.

Die relativ größte Menge Chlorkalium findet sich im Meerwasser angehäuft, dem entstammend es weiter als Bestandtheil einzelner Salzlager, sowie zahlreicher Salzsoolen auftritt.

Den gleichen Ursprung theilt wohl das als vulcanisches Sublimationsproduct vorkommende Chlorkalium, hierfür spricht die Beobachtung, daß wiederholt von Vulcanen größere Mengen chlorkaliumhaltigen Kochsalzes ausgeworfen wurden.

Im Jahre 1822 fand man dem Krater des Vesuvs entstammend Quantitäten eines schön krystallisirten, aber durch eine rothe härtere Substanz verunreinigten Salzgemenges vor, die so bedeutend waren, daß die Steuerbehörde dieselben in Beschlag nahm.

Die Analyse des Gemenges (Mem. du Musée 10, 435) ergab Laugier:

Chlornatrium	62,9 Proc.	75,1 Proc. Salz vom Verfasser umgerechnet =	63,89 Proc. Chlornatrium,
Chlorkalium	10,5 „		9,24 „ Chlorkalium,
Natriumsulfat	1,2 „		1,47 „ Kaliumsulfat,
Calciumsulfat	0,5 „		0,50 „ Calciumsulfat,
Kieselerde	11,5 „	20,6 Proc. unlöslicher, silicatiger Antheil.	
Eisenoxyd	4,3 „		
Thonerde	3,5 „		
Kalk	1,3 „		
Wasser und Verlust	3,7 „		
	99,4 Proc.		

Chemische Constitution.

Das Chlorkalium besteht aus:

1 Atom Kalium . . .	= 39,14	= 52,47	Proc.
1 „ Chlor	= 35,46	= 47,53	„
1 Mol. Chlorkalium .	= 74,60	100,00	Proc.

Eigenschaften: Dasselbe krystallisirt in den Formen des regulären Systems, meist in farblosen Würfeln, seltener säulenförmig verzerrt; beim raschen Verdunsten scheidet es sich auch in hohlen vierseitigen Pyramiden und aus starker Potaschelauge in Octaëdern ab.

An der Luft ist das reine Chlorkalium unveränderlich.

Ohne Wirkung auf Pflanzenfarben ist es von salzigem, schwach bitterlichem Geschmack.

Das specifische Gewicht des künstlich krystallisirten Chlorkaliums ist geringer als das des Sylvins; Kirwan fand es zu 1,836, Karsten 1,9153, Kopp 1,945 (als Sylvin 1,977 bis 2,025). Wenngleich wasserfrei, schließen die Krystalle meist Wasser oder Mutterlauge theilweise als Ausfüllung mikroskopischer Hohlräume ein und decrepetiren beim Erhitzen.

Specifische Wärme des Chlorkaliums

bei { 13 bis 46° nach Kopp 0,171,
14 bis 99° nach Regnault 0,17295.

Bei heller Rothgluth kommt es zum Schmelzen, wobei es namentlich in offenen Gefäßen, oder in einem Luftstrome ziemlich flüchtig ist, so daß beim Erhitzen bis zu diesem Punkte bereits ein Gewichtsverlust von $^1/_2$ Proc. eintreten kann. (Ztschr. anal. Chem. 22, 396.)

Sein Verdampfungspunkt liegt wesentlich niedriger als der des Chlornatriums, oder auch der des Kaliumcarbonats und Kaliumsulfats, welches letztere Weißglühhitze verträgt.

Braun fand 1875 den Schmelzpunkt des Chlorkaliums zu 730° und den des Chlornatriums zu 960°; Carnelley 1876 den ersteren zu 734 bis 738°, den letzteren zu 772 bis 776°, wobei er für den Schmelzpunkt des Chlorkaliums eine Differenz von 4 bis 4,5° auf- oder abwärts und für Chlornatrium eine solche von 6° im gleichen Sinne in Anspruch nimmt; später fand Carnelley den des Chlorkaliums zu 770.

Bei Gegenwart von Wasserdampf wird in hohen Temperaturen etwas Aetzkali gebildet, ebenso wie durch Schmelzen mit Schwefel Spuren Schwefelkaliums entstehen.

Wird Chlorkalium oder auch Kaliumsulfat mit seinem vierfachen Aequivalent Oxalsäure kochend zur concentrirten Lösung gebracht, so krystallisirt beim Erkalten Kaliumtetraoxalat ($C_4H_3KO_8 + 2H_2O$) und die Mineralsäure bleibt im freien Zustande in der Mutterlauge.

Mit Ammoniumoxalat bis zum beginnenden Glühen erhitzt, bilden sich reichliche Mengen Kaliumcarbonat, daneben wenig Cyankalium.

Digeriren einer mäßig concentrirten Lösung mit überschüssigem, frisch gefälltem Silbercarbonat führt das Chlorkalium vollständig in Kaliumcarbonat über.

Durch Verdunsten mit Salpetersäure geht Chlorkalium in Kaliumnitrat über, gleichzeitig anwesendes Chlornatrium wird erst angegriffen, nachdem alles Chlorkalium umgewandelt ist; dagegen kann Alkalinitrat durch wiederholtes Verdunsten mit überschüssiger Salzsäure vollständig in Alkalichlorid übergeführt werden.

Durch Erhitzen mit Salmiak gehen Kaliumsulfat, Kaliumnitrat, Kaliumcarbonat, sowie chrom-, antimon-, arsen- und zinnsaures Kali vollständig, dagegen Fluor-, Brom- und Jodkalium nur unvollständig in Chlorkalium über. Bei Chromaten hinterbleibt hierbei in Wasser unlösliches Chromoxyd.

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser bei 0° C. 29,2 Thle. Chlorkalium und für jeden weiteren Grad über Null 0,2736 Thle. desselben mehr, so daß sie bei 100° 56,56 Thle. desselben aufnehmen.

Die kochend gesättigte Lösung mit einem Siedepunkt von 110° würde demnach 59,3 Thle. Chlorkalium oder 37,22 Proc. desselben enthalten. Der Siedepunkt einer gesättigten Lösung des Chlornatriums liegt bei 109,7° und diese enthält auf 100 Thle. Wasser 40,35 Thle. oder 28,75 Proc. Chlornatrium.

Die nachfolgende Tabelle zeigt die Löslichkeit des Chlorkaliums im Vergleich zum Chlornatrium.

	100 Thle. Wasser nehmen auf:			Chlorkalium in Proc. der Lösung
	Chlornatrium (nach Poggiale)	Chlorkalium (nach Mulder)	Chlorkalium (nach Gay-Lussac)	(nach Gay-Lussac)
Bei 0° C.	35,52 Thle.	28,5 Thle.	29,20 Thle.	= 22,60 Proc.
„ 10 „	35,77 „	32,0 „	31,94 „	= 24,21 „
„ 20 „	36,01 „	34,7 „	34,67 „	= 25,74 „
„ 30 „	36,28 „	37,4 „	37,41 „	= 27,22 „
„ 40 „	36,64 „	40,1 „	40,14 „	= 28,64 „
„ 50 „	36,98 „	42,8 „	42,88 „	= 30,01 „
„ 60 „	37,25 „	45,5 „	45,62 „	= 31,33 „
„ 70 „	37,88 „	48,3 „	48,35 „	= 32,59 „
„ 80 „	38,22 „	51,0 „	51,09 „	= 33,81 „
„ 90 „	38,87 „	53,8 „	53,82 „	= 34,99 „
„ 100 „	39,61 „	56,6 „	56,56 „	= 36,13 „
Gesammtdifferenz von 10° bis 100°	+ 3,84	+ 24,6	+ 24,62	+ 11,92

Es verlangt also Wasser zur Lösung ein Theil:

Chlornatrium (nach Poggiale)		Chlorkalium (nach Mulder)	
bei 0° C.	2,815 Thle.	bei 10° C.	3,13 Thle.
„ 14 „	2,788 „	„ 20 „	2,88 „
„ 25 „	2,768 „	„ 40 „	2,50 „
„ 50 „	2,704 „	„ 60 „	2,20 „
„ 80 „	2,616 „	„ 80 „	1,96 „
„ 100 „	2,525 „	„ 100 „	1,77 „

Nach Etard (Compt. rend. 98, 1432) lösen von — 9° beginnend bis + 110° 100 Thle. Wasser 20,5 + 0,1495 . t an Chlorkalium, wobei also an Stelle von t die Zahl der Temperaturgrade Celſ. von — 9° aufwärts zu setzen ist.

Die Procentgehalte und die specifischen Gewichte stehen bei Lösungen von reinem Chlorkalium und Chlornatrium in folgenden Verhältnissen:

Gehalt in Proc.	Chlorkalium: Spec. Gew. nach Gerlach bei 15° C. (Wasser von 15° C. = 1)	Chlorkalium: Spec. Gew. nach Schiff bei 17,5° C.	Chlornatrium: Spec. Gew. nach Gerlach bei 15° C.
1	1,00650	1,0062	1,00725
2	1,01300	1,0125	1,01450
3	1,01950	1,0189	1,02174
4	1,02600	1,0254	1,02899
5	1,03250	1,0319	1,03624
6	1,03916	1,0385	1,04366
7	1,04582	1,0451	1,05108
8	1,05248	1,0518	1,05851
9	1,05914	1,0586	1,06593
10	1,06580	1,0655	1,07335
11	1,07271	1,0725	1,08097
12	1,07963	1,0795	1,08859
13	1,08654	1,0866	1,09622
14	1,09345	1,0937	1,10384
15	1,10036	1,1008	1,11146
16	1,10750	1,1080	1,11938
17	1,11465	1,1152	1,12730
18	1,12170	1,1225	1,13523
19	1,12894	1,1298	1,14315
20	1,13609	1,1372	1,15107
21	1,14348	1,1446	1,15931
22	1,15088	1,1521	1,16755
23	1,15828	1,1597	1,17580
24	1,16568	1,1673	1,18404
24,9	1,17284		
25			1,19228
26			1,20098
26,4			1,20433

Zur Ueberführung dieser specifischen Gewichte in Grade des Beaumé'schen Aräometers folgen hier die Angaben nach Gerlach und Kolb; letztere unter der Bezeichnung „rationelles Aräometer" bekannt [1]), nähern sich mehr den in Frankreich gebräuchlichen Instrumenten.

Beaumé'sches Aräometer			Beaumé'sches Aräometer		
Grade	Spec. Gew. nach		Grade	Spec. Gew. nach	
	Gerlach	Kolb		Gerlach	Kolb
1	1,0068	1,007	28	1,2357	1,241
2	1,0138	1,014	29	1,2462	1,252
3	1,0208	1,022	30	1,2569	1,263
4	1,0280	1,029	31	1,2677	1,274
5	1,0353	1,037	32	1,2788	1,285
6	1,0426	1,045	33	1,2901	1,297
7	1,0501	1,052	34	1,3015	1,308
8	1,0576	1,060	35	1,3131	1,320
9	1,0653	1,067	36	1,3250	1,332
10	1,0731	1,075	37	1,3370	1,345
11	1,0810	1,083	38	1,3494	1,357
12	1,0890	1,091	39	1,3619	1,370
13	1,0972	1,100	40	1,3746	1,383
14	1,1054	1,108	41	1,3876	1,397
15	1,1138	1,116	42	1,4009	1,410
16	1,1224	1,125	43	1,4143	1,424
17	1,1310	1,134	44	1,4281	1,438
18	1,1398	1,142	45	1,4421	1,453
19	1,1487	1,152	46	1,4564	1,468
20	1,1578	1,162	47	1,4710	1,483
21	1,1670	1,171	48	1,4860	1,498
22	1,1763	1,180	49	1,5012	1,514
23	1,1858	1,190	50	1,5167	1,530
24	1,1955	1,200	51	1,5325	1,540
25	1,2053	1,210	52	1,5487	1,563
26	1,2153	1,220	53	1,5652	1,580
27	1,2254	1,231	54	1,5820	1,597

[1]) Näheres hierüber von Lunge siehe in Bolley's Technologie, Bd. II, 1. bis 3. Lieferg., S. 15.

Beaumé'sches Aräometer			Beaumé'sches Aräometer		
Grade	Spec. Gew. nach		Grade	Spec. Gew. nach	
	Gerlach	Kolb		Gerlach	Kolb
55	1,5993	1,615	66	1,8171	1,842
56	1,6169	1,634	67	1,8398	
57	1,6349	1,652	68	1,8632	
58	1,6533	1,671	69	1,8871	
59	1,6721	1,691	70	1,9117	
60	1,6914	1,711	71	1,9370	
61	1,7111	1,732	72	1,9629	
62	1,7313	1,753	73	1,9895	
63	1,7520	1,774	74	2,0167	
64	1,7731	1,796	75	2,0449	
65	1,7948	1,819			

Um die spec. Gew. in Grade des englischen Aräometers nach Twaddle überzuführen, hat man nur unter Weglassung der Eins die hinter dem Komma befindlichen Zahlen mit 2 zu multipliciren und das Komma um zwei Stellen zurückzuplaciren, worauf dann die hinter dem Komma stehenden Ziffern nur noch als Bruchtheile Geltung haben.

So ist ein spec. Gew. von 1,0050 = 1° Twaddle
„ 1,2500 = 50° „
„ 1,5167 = 103,34° „

Um auch die Temperaturgrade nach Celsius in englische Grade nach Fahrenheit zu verwandeln, werden dieselben mit $^9/_5$ (1,8) multiplicirt und dem Resultate 32 zuaddirt, so daß also 17,5° C. = 63,5° F. sind.

Gerlach hat die Ausdehnung einer Chlorkaliumlösung durch die Wärme bestimmt.

Setzt man das Volumen einer Chlorkaliumlösung bei Null Grad gleich 1, so ist dasselbe bei einem Gehalte von:

	10 Proc.	20 Proc.		10 Proc.	20 Proc.
Bei 10° C.	1,0019	1,0033	Bei 70° C.	1,0272	1,0304
20 „	1,0047	1,0072	80 „	1,0328	1,0360
30 „	1,0081	1,0113	90 „	1,0387	1,0414
40 „	1,0120	1,0155	100 „	1,0448	1,0470
50 „	1,0166	1,0201	101,1 „	1,0455	—
60 „	1,0217	1,0251	103,4 „	—	1,0488

A. Wüllner stellt in seinem Lehrbuch der Experimentalphysik 1871 3, 559 für die Verminderung der Spannkraft der Dämpfe (bei steigender Temperatur) von Lösungen, die einen Theil Salz auf 100 Thle. Wasser enthalten, folgende Formeln auf:

Chlornatrium . . . $V = 0{,}00601 . t$
Chlorkalium . . . . $V = 0{,}00390 . t + 0{,}000000538 . t^2$
Kaliumsulfat. . . . $V = 0{,}00383 . t + 0{,}0000019 . t^2$
Kaliumnitrat . . . $V = 0{,}00196 . t + 0{,}00000108 . t^2$
Natriumnitrat . . . $V = 0{,}00315 . t + 0{,}000000907 . t^2$

Die Temperaturerniedrigung, welche bei der Lösung von Chlornatrium und Chlorkalium statt hat, fand Gay-Lussac, wenn Salz und Wasser zu gleicher Temperatur angenommen und 1 Thl. trockenes Salz in 4 Thln. Wasser gelöst wurde

für Chlornatrium zu. . . . . . 1,9° C.
„ Chlorkalium zu . . . . . . 11,4 „

Werden nach einer anderen Angabe 28 Thle. Chlorkalium in 100 Thln. Wasser gelöst, so sinkt die Temperatur von 13,2° bis auf 0,6°; es resultirt also eine Temperaturerniedrigung von 12,6°.

Nach Rüdorff geben 30 Thle. Chlorkalium von 0° mit 100 Thln. Schnee von 0° gemengt eine Mischung, deren Temperatur — 10,9° erreicht.

Der Gefrierpunkt einer gesättigten Chlorkaliumlösung liegt bei — 10,85°.

Löslichkeit des Chlorkaliums in Alkohol, verglichen mit der des Chlornatriums nach Schiff.

	In 100 Thln. bei 15° C. gesättigter Lösung sind enthalten Theile:							
	bei Wasser	bei Weingeist, dessen Gewichtsprocente an Alkohol betragen:						
		10	20	30	40	50	60	80
Chlorkalium . . .	25,02	19,8	14,7	10,7	7,7	5,0	2,8	0,45
Chlornatrium . . .	26,41	22,2	18,4	14,9	11,7	8,9	5,6	1,20

Auch die Gegenwart der Chlorwasserstoffsäure vermindert bedeutend die Löslichkeit des Chlorkaliums und Chlornatriums; über eine hierauf basirte Gewinnungsmethode derselben siehe später.

Veränderung der Löslichkeit bei gleichzeitiger Anwesenheit mehrerer Salze.

Nummer	Temperatur	Auf 100 Thle. Wasser wurden gelöst			Spec. Gew. der Lösung	Beobachter	KCl allein hätte sich gelöst
		Chlorkalium	2tes Salz	3tes Salz			
1	16,5°	19,32 Thle.	30,65 NaCl	—	1,23374	Page u. Knightley	33,75 Thle.
2	18,8°	15,7 „	29,9 NaCl	—	—	Rüdorff	34,38 „
3	22°	19,1 „	30,4 NH_4Cl	—	—	„	35,25 „
4	21,5°	10,4 „	133,2 KJ	—	—	„	35,11 „
5	20°	35,2 „	19,1 KNO_3	—	—	„	34,7 „
6	15,8°	29,7 „	2,3 K_2SO_4	—	—	Page u. Knightley	33,55 „
7	16,5°	10,11 „	32,15 NaCl	4,69 K_2SO_4	1,25052	„	33,75 „
8	16,5°	1,39 „	38,58 NaCl	31,44 KNO_3	1,32974	„	33,75 „

Die letzte Colonne, die vom Verfasser nach Gay-Lussac's Angaben der Temperatur entsprechend berechnet wurde, zeigt, daß mit Ausnahme der Combination von Chlorkalium und Kaliumnitrat (Nr. 5) die Löslichkeit des Chlorkaliums in allen übrigen Fällen durch Hinzukommen eines weiteren Salzes wesentlich verringert wurde. Seltsamer Weise haben aber Page und Knightley bei gleichzeitiger Mitanwesenheit von Kaliumnitrat und Chlornatrium (Nr. 8) gerade eine besonders auffällige Verminderung der Löslichkeit des Chlorkaliums beobachtet.

Bei Einzellösung würden bei Nr. 1, 7 und 8 an Chlornatrium 35,92 Thle. gelöst worden sein, bei Nr. 2, 36 Thle., bei Nr. 3 von Salmiak 38 Thle., bei Nr. 4 von Jodkalium 146,2 Thle., bei Nr. 5 von Kaliumnitrat 18,9 Thle., bei Nr. 6 von Kaliumsulfat 10 Thle. und bei Nr. 7 von ebendemselben 10,2 Thle.

Es lassen sich diese Verhältnisse auch direct experimentell zur Anschauung bringen.

Setzt man festes Chlornatrium zu einer gesättigten Lösung von Chlorkalium, so fällt bis zu einer gewissen Ausgleichung letzteres in Substanz heraus.

Chlorkalium bewirkt seinerseits zu den gesättigten Lösungen des Kaliumsulfats und Kaliumnitrats zugefügt, eine theilweise Abscheidung dieser Salze, während eine Lösung von Natriumnitrat hierbei keine Fällung giebt, wahrscheinlich, weil zunächst eine Bildung von Kaliumnitrat vor sich geht.

In die gesättigten Lösungen von Natriumsulfat oder Magnesiumsulfat eingetragen geht Chlorkalium unter theilweiser Bildung eines Doppelsulfats in Kaliumsulfat über. Siehe hierzu auch bei der Gewinnung des Schoenits.

Beim Raffiniren des aus Schlempekohle gewonnenen, rohen Kaliumsulfats, welches gewöhnlich schon beträchtliche Mengen Natriumcarbonat und Kaliumchlorid enthält, findet bei hohem Eindampfen vorzüglich im Winter eine theilweise

Umsetzung in Natriumsulfat und Natriumchlorid unter gleichzeitiger Bildung von Kaliumcarbonat statt, während unter gewöhnlichen Umständen Natriumsulfat und Natriumchlorid, zu Kaliumcarbonat zugesetzt, in Kaliumsulfat und Kaliumchlorid übergehen.

Ueber die Löslichkeit eines Salzgemisches aus Chlorkalium und Chlornatrium bei verschiedenen Temperaturen hat J. Schönach[1]) Formeln aufgestellt.

Die Löslichkeit der Summe beider Salze fand er

$= 39{,}7468 + 0{,}23654 . t$

die des Chlorkaliums $= 11{,}7736 + 0{,}15132 . t . + 0{,}00115934 . t^2$

" " Chlornatriums $= 27{,}9732 + 0{,}08522 . t . - 0{,}00115934 . t^2$

Hiernach berechnet sich

Die Löslichkeit in 100 Thln. Wasser

Temperatur	für die Summe beider Salze	für Chlorkalium	Differenz von 10 zu 10°	für Chlornatrium	Differenz von 10 zu 10°
10°	42,11 Thle.	13,40 Thle.		28,71 Thle.	
20	44,48 "	15,27 "	+ 1,87	29,21 "	+ 0,50
30	46,84 "	17,36 "	+ 2,09	29,48 "	+ 0,27
40	49,21 "	19,69 "	+ 2,33	29,52 "	+ 0,04
50	51,57 "	22,24 "	+ 2,55	29,33 "	— 0,19
60	53,94 "	25,03 "	+ 2,79	28,91 "	— 0,42
70	56,30 "	28,05 "	+ 3,02	28,25 "	— 0,66
80	58,67 "	31,30 "	+ 3,25	27,37 "	— 0,88
90	61,04 "	34,78 "	+ 3,48	26,26 "	— 1,11
100	63,40 "	38,50 "	+ 3,72	24,90 "	— 1,36
Gesammtdifferenz von 10° bis 100°	+ 21,91	+ 25,10		— 3,81	

Precht[2]) wiederholte diese Versuche, die ihm ein erheblich abweichendes Resultat ergaben und stellte noch eine Anzahl weiterer Tabellen auf, von denen die für die Fabrikation des Chlorkaliums Werth habenden unter Beifügung der Zu- oder Abnahme bei Erhöhung der Temperatur von 10° zu 10°, sowie der Gesammtdifferenz zwischen 10° und 100° hier folgen.

[1]) Wien. Anz. 1879, 236, siehe auch Chem. Centralbl. 1880, 20.

[2]) Ber. chem. Ges. 14, 1667 ff.

Es lösen nach Precht von einem Gemenge beider:

Temperatur	100 Thle. Wasser				Die Lösung enthält nach Proc.			
	Chlorkalium Thle.	Differenz	Chlornatrium Thle.	Differenz	Chlorkalium Proc.	Differenz	Chlornatrium Proc.	Differenz
10°	12,5		29,7		8,8		20,9	
20	14,7	+ 2,2	29,2	— 0,5	10,2	+ 1,4	20,3	— 0,6
30	17,1	+ 2,4	28,7	— 0,5	11,7	+ 1,5	19,7	— 0,6
40	19,5	+ 2,4	28,2	— 0,5	13,2	+ 1,5	19,1	— 0,6
50	22,0	+ 2,5	27,7	— 0,5	14,7	+ 1,5	18,5	— 0,6
60	24,6	+ 2,6	27,2	— 0,5	16,2	+ 1,5	17,9	— 0,6
70	27,3	+ 2,7	26,8	— 0,4	17,7	+ 1,5	17,4	— 0,5
80	30,0	+ 2,7	26,4	— 0,4	19,2	+ 1,5	16,9	— 0,5
90	32,9	+ 2,9	26,1	— 0,3	20,7	+ 1,5	16,4	— 0,5
100	35,9	+ 3,0	25,7	— 0,4	22,2	+ 1,5	15,9	— 0,5
Gesammtdifferenz von 10° bis 100°		+23,4		— 4,0		+13,4		— 5,0

Schönach fand also, daß die Löslichkeit des Chlornatriums bis 40° eine Zunahme, über 40° aber eine Abnahme erlitt, während Precht hierfür eine durchgehende, mit den höheren Graden etwas geringer werdende Abnahme constatirte.

Nach Precht hat demnach im Vergleich mit der Einzellösung bei 10° Chlornatrium nur $^1/_6$, dagegen Chlorkalium fast $^2/_3$ seiner Löslichkeit eingebüßt, während dieselbe bei 100° für beide um etwas mehr als $^1/_3$ verringert ist.

Die Lösung eines Gemenges in 20procentiger Chlormagnesiumlauge enthält:

Temperatur	Chlorkalium Proc.	Differenz	Chlornatrium Proc.	Differenz
10°	4,2		5,7	
20	5,1	+ 0,9	5,8	+ 0,1
30	6,0	+ 0,9	5,9	+ 0,1
40	6,9	+ 0,9	6,0	+ 0,1
50	7,9	+ 1,0	6,1	+ 0,1
60	8,9	+ 1,0	6,3	+ 0,2
70	9,9	+ 1,0	6,4	+ 0,1
80	10,9	+ 1,0	6,6	+ 0,2
90	11,9	+ 1,0	6,7	+ 0,1
100	13,0	+ 1,1	6,9	+ 0,2
Gesammtdiff. von 10° bis 100°		+ 8,8		+ 1,2

Dagegen hat, der vorstehenden Tabelle entnommen, bei Lösung eines Gemenges beider in 20 procentiger Chlormagnesiumlösung gegenüber der Wasserlösung des Gemenges

bei 10° Chlorkalium etwas über die Hälfte,
Chlornatrium aber beinahe $^3/_4$,
bei 100° Chlorkalium nur noch etwa $^1/_5$,
Chlornatrium aber nahezu $^2/_3$ seiner Löslichkeit eingebüßt.

Aus der nachfolgenden Tabelle ersieht man, wie für den nämlichen Temperaturgrad mit der Concentration der Chlormagnesiumlösung die Löslichkeit des Chlorkaliums bedeutend abnimmt, wie aber die Löslichkeitszunahme, die mit dem Steigen der Temperatur eintritt, bei geringerer Concentration der Chlormagnesiumlösung stärker, bei starker Concentration derselben hingegen schwächer wird als die gleiche Zunahme bei der Lösung in reinem Wasser, welche für 10° im Durchschnitt 1,32 Proc. beträgt.

Als Chlormagnesiumlösung war für diese Versuche Endlauge der Chlorkaliumfabrikation verwandt worden, welche sich zwar vollkommen frei von Magnesiumsulfat erwies, hingegen auf 10 Proc. Chlormagnesium noch 0,13 Proc. Chlornatrium, auf 20 Proc. noch 0,26 Proc. und auf 30 Proc. noch 0,40 Proc. Chlornatrium enthielt.

Der Chlormagnesiumgehalt selbst wurde nur für die Anfangstemperatur von 10° ermittelt; für die höhere Temperatur verringert sich Chlormagnesium und Wasser im Verhältniß der Mehraufnahme von Chlorkalium.

Löslichkeit des Chlorkaliums in einer Chlormagnesiumlösung von:

Temperatur	30 Proc.	21,2 Proc.	15 Proc.	11 Proc.
10°	1,9 Proc.	5,3 Proc.	9,9 Proc.	14,3 Proc.
20	2,6 „	6,5 „	11,3 „	15,9 „
30	3,4 „	7,6 „	12,7 „	17,5 „
40	4,2 „	8,8 „	14,2 „	19,0 „
50	5,0 „	10,0 „	15,6 „	20,5 „
60	5,8 „	11,2 „	17,0 „	21,9 „
70	6,5 „	12,4 „	18,3 „	23,2 „
80	7,3 „	13,6 „	19,5 „	24,5 „
90	8,1 „	14,7 „	20,8 „	25,8 „
100	8,9 „	15,9 „	22,1 „	27,1 „
Durchschnittliche Zunahme für 10°	+ 0,78 Proc.	+ 1,18 Proc.	+ 1,35 Proc.	+ 1,42 Proc.
Gesammtdifferenz von 10° bis 100°	+ 7	+ 10,6	+ 12,2	+ 12,8

Da Chlornatrium neben Chlorkalium in Wasserlösung mit Erhöhung der Temperatur eine Abnahme seiner Löslichkeit zeigt, in Chlormagnesiumlösung von 20 Proc. Gehalt aber eine Zunahme, so muß seine Löslichkeit bei einem gewissen niedrigen Gehalt der Chlormagnesiumlösung für alle Temperaturgrade constant sein.

Ein solcher niedriger Gehalt an Chlormagnesium wird aber zugleich auch das günstigste Verhältniß für die Zunahme der Löslichkeit des Chlorkaliums bieten, sich also für die Abscheidung des Chlorkaliums neben Chlornatrium aus einer Chlormagnesiumlösung durch Erkaltenlassen am meisten empfehlen.

Die letzte der Precht'schen Tabellen zeigt, wie sehr die Löslichkeit des Kaliumsulfats durch die Gegenwart des Chlorkaliums vermindert wird; es kam hierbei eine Mischung von 800 Thln. Wasser, 453 Thln. Chlorkalium und 210 Thln. Kaliumsulfat zur Anwendung.

Temperatur	Die Lösung enthält nach Procenten:		100 Thle. Wasser lösen:	
	Kaliumsulfat	Chlorkalium	Kaliumsulfat	Chlorkalium
10°	1,00 Proc.	23,4 Proc.	1,32 Thle.	30,9 Thle.
20	1,06 „	24,8 „	1,43 „	33,4 „
30	1,14 „	26,2 „	1,57 „	36,1 „
40	1,20 „	27,6 „	1,68 „	38,7 „
50	1,27 „	28,9 „	1,82 „	41,3 „
60	1,33 „	30,1 „	1,94 „	43,8 „
70	1,39 „	31,3 „	2,06 „	46,5 „
80	1,47 „	32,5 „	2,21 „	49,2 „
90	1,54 „	33,7 „	2,38 „	52,0 „
100	1,61 „	34,7 „	2,53 „	54,5 „
Gesammtdifferenz von 10° bis 100° . .	+ 0,61	+ 11,3	+ 1,21	+ 23,6

Gewinnung des Chlorkaliums.

Von den verschiedenen Gewinnungsmethoden des Chlorkaliums kommt hier zunächst nur die aus dem Carnallit-Rohsalz in Frage; ihr schließt sich als gleichfalls hierher gehörig die Darstellung desselben aus Sylvinsalz an, wie dieselbe in Kalusz im Großen gehandhabt worden ist, sowie die kleineren Versuche der Verarbeitung des Sylvin enthaltenden sogenannten Hartsalzes.

Dahingegen bleiben hier außer Betracht die Gewinnung des Chlorkaliums aus Meerwassermutterlauge, aus Kelpaschen, aus Schlempekohle und sonstigen Rohpotaschen, als Nebenproduct der Seifensiederei u. s. w.

Rohmaterial und Anfuhr desselben. Die größere Zahl der Chlorkaliumfabriken steht der Reihe nach durch Weichen und Nebengeleise mit einem nach dem Bahnhof und den Salzwerken führenden Hauptstrange der Art in Verbindung, daß entweder eine Locomotive die Rohsalz oder Kohlen zuführenden Waggons direct in die Fabriken schiebt und dagegen auf der Rücktour etwaige leere oder mit fertiger Waare beladene Waggons dort in Empfang nimmt, oder daß ein Pferd die Weiterbeförderung der Wagen auf dem eigentlichen Fabrikgeleise vermittelt.

Da diese Eisenbahnlowries jedoch nur in Ausnahmefällen direct bis an die Stelle des Verbrauchs hingelangen können, verwendet man vielfach auch schmalspurige, auf Grubenschienen laufende Wagen, wie dieselben in den Salzwerken zur Förderung dienen.

Mit einer bequemen Kippvorrichtung zum momentanen Entleeren versehen, vermeiden diese Wagen jedes Umladen und lassen auch eine leichtere und genaue Gewichtscontrole zu.

Dieselben werden der Verbrauchsstelle entweder einzeln durch einen Arbeiter, oder zugweise durch ein Pferd, bei günstigen Niveauverhältnissen auch wohl direct vom Salzboden der Grubenförderung hinweg über Hochbrücken durch ein Leitseil oder eine Kette ohne Ende zugeführt.

Mehrfach sind für derartige Transporte auch Drahtseilbahnen nach dem System von Adolf Bleichert in Leipzig in Anwendung, so in Neustaßfurt zur Anfuhr der Kohlen von der benachbarten Kohlengrube, in Westeregeln zur Abfuhr der Fabrikationsrückstände; weitere sind projectirt.

Wo die Lage oder Entfernung der Fabriken die Anbringung von Schienengeleisen erschwert oder die Bahnen den Frachtsatz zu hoch halten, wird das Rohsalz durch gewöhnliche mit Pferden bespannte Lastwagen abgeholt; dadurch, daß solche für die Anfuhr der Güter zur Bahn ohnedies häufig nöthig sind und sich beide Besorgungen als Hin- und Rücktour abmachen lassen, stellt sich diese Art des Transportes weniger ungünstig, doch bleibt die Unterhaltung eines großen Fuhrparks immer eine lästige, den Fabrikbetrieb erschwerende Aufgabe.

Ein Eisenbahnwagen befördert 10 000 kg Rohsalz auf einmal, ein Lastwagen etwa 3000 kg und die kleinen Förderwagen enthalten von 500 bis 1250 kg. Hingegen macht der Eisenbahnwagen, abhängig von der planmäßigen Fahrzeit, gewöhnlich nur eine Tour am Tage, während ein Lastwagen vier bis acht Touren machen kann und die kleineren von Arbeitern geführten Wagen, die natürlich nur für kürzere Entfernungen angewendet werden, oft in 10 Minuten eine Tour vollenden.

Die Anlage eines großen Schienengeleises setzt ein günstig gelegenes Terrain voraus, welches daher theurer im Preise sein wird; auch ist die Beschaffung des Schienengeleises und der Bahnwagen kostspielig; ein in Federn aufgehangener, zweiaxiger Waggon von 10 000 kg Tragkraft kostet etwa 2400 bis 3000 Mk.

Ueberdies muß auch der Bahnverwaltung eine Vergütung für diesen, die Ueberfuhr genannten Transport geleistet werden, die pro 100 kg Rohsalz 4 Pf. beträgt.

Eine wesentliche Entschädigung für jene Mehrkosten bei der Anlage bietet diese Einrichtung aber in der Sicherstellung und Erleichterung des Fabrikbetriebes.

Für Lastwagen ist die Abnutzung bedeutender; auch macht jedes Gespann von zwei Pferden einen Knecht nöthig und ist jährlich auf etwa 1800 Mk. Unterhaltung anzuschlagen.

Hingegen läßt dies eine größere Auswahl des Terrains zu und kann so wieder Vortheile bieten für den Bezug der Kohlen, billigere Arbeitskräfte, bequeme Erlangung des Wassers oder ungehindertes Beseitigen der Fabrikabfälle, alles Punkte, die bei der Anlage einer Kalifabrik in Erwägung zu ziehen sind.

Qualität des Rohsalzes. Bis zum Jahre 1864 hatten die Salzwerke lediglich durch Ausklauben des Rohsalzes ein möglichst gleichmäßiges Product zu liefern gesucht, die Ueberproduction des Jahres 1864 nöthigte aber die Fabrikanten, auf Sicherung eines bestimmten Chlorkaliumgehaltes im Rohproduct zu sehen und auf den Vorschlag von Jos. Townsend fanden sich die beiden Salzwerke bereit, eine solche Gehaltsgarantie zu bieten.

Von da ab wurde ein Rohsalz mit 16 Proc. Chlorkaliumgehalt als Normalqualität angenommen, für welches der jeweilig festgesetzte Preis (siehe S. 89 und 113) Geltung haben sollte.

Da ein höherer Gehalt bei der Verarbeitung des Rohsalzes sehr zum Vortheil, ein geringerer dagegen in gleichem Grade zum Nachtheil in die Wage fällt, kam man dahin überein, einen Gehalt über oder unter 16 Proc. mit 10 Pf. per Procent und 100 kg in Zuschlag oder Abzug zu bringen und Bruchtheile entsprechend zu berechnen.

Für das Mahlen des Rohsalzes wurden früher 10 Pf. pro 100 kg in Anrechnung gebracht, so daß sich gerne Abnehmer dafür fanden und es wiederum den Salzwerken leichter wurde, ein genaues Durchschnittsmuster über die jeden Tag geförderten Salze zu gewinnen. Als später der Mehrbetrag für gemahlene Salze auf 20 Pf. pro 100 kg erhöht wurde, weil der frühere Preis die Kosten für das Mahlen nicht genügend gedeckt hatte, sahen sich die Salzwerke genöthigt, lediglich für Zwecke der Probenahme im Laufe der Schicht eine Anzahl Förderwagen Rohsalz mahlen zu lassen; später sind namentlich auf dem Leopoldshaller Werke im Verein mit dortigen Fabrikanten mehrfach Versuche angestellt worden, um auf mechanischem Wege ein unparteiisches Muster zu gewinnen.

Daraus erkannte man, daß dieser Punkt nicht ohne Schwierigkeiten ist, indem die verschiedene Härte des Steinsalzes und Carnallits bewirken, daß letzterer sich feiner mahlt und das verschiedene specifische Gewicht beider wiederum seinerseits zu einer Schichtung derselben beiträgt, wobei der Carnallit als das leichtere Mineral obenauf zu liegen kommt.

Diese Sonderung geht in auffälligem Maße durch das Rütteln während des Transportes in einem Elevator vor sich. In Folge dessen gelang es nicht,

durch einen Querschlitz beim Auswurf des Becherwerkes ein dem Durchschnittsgehalt entsprechendes Muster abzutrennen; besser ging dies durch einen Längsschlitz in der Lutte, der mit Blech ausgefüttert auch zur Zeit noch in Leopoldshall in Anwendung ist.

Auf dem königlichen Werk zu Staßfurt läuft von etwa drei zu drei Minuten ein Becher in horizontaler Richtung quer durch die Lutte hindurch und auf dem Schachte Ludwig II. ist unterhalb eines der Becher eine Knagge angebracht, welche dessen Auswurf in eine getrennte Lutte veranlaßt.

Durch eine Feinmühle wird dieses Product weiter zerkleinert und mittelst eines Löffels gleichmäßig bemustert.

Nach dem sorgfältigen Mischen werden von dem so gewonnenen Muster 250 g in einem Glase verschlossen und am Ende der Woche aus den Tagesproben eine der Förderquantität jedes Tages entsprechende Portion herausgewogen, ein Antheil des hieraus hergestellten Gemenges weiter zerkleinert und hiervon die Analyse ausgeführt.

Durch Uebung der Bergarbeiter und gute Controle blieb der Gehalt meist dem Normalsatz von 16 Proc. Chlorkalium nahe (= 59,5 Proc. Carnallit) und kam nur ausnahmsweise auf 14 Proc. (= 52,1 Proc. Carnallit) oder auf 17 bis 18 Proc. Chlorkalium (= 62,24 bis 67 Proc. Carnallit).

Dagegen schwankt abhängig von den Förderpunkten, die gerade in Abbau begriffen sind, der Gehalt an Steinsalz zwischen 20 und 30 Proc. und der Kieseritgehalt zwischen 12 und 20 Proc.

In Leopoldshall traf besonders die fünfte Abbausohle die Kalisalzschichten sehr reich an Steinsalz und Kieserit, dagegen durch Wegsickern an Carnallit derart verarmt vor, daß der Abbau meist unterblieb.

Ueberschüssiges Chlormagnesium und Tachhydrit finden sich gewöhnlich unterhalb der Kainitbildung in etwas stärkerer Proportion und wo die Schichten durch die Hebung aufgelockert wurden, trat hier auch öfters ein wesentlich höherer Thongehalt ein.

Im Verein mit dem, beim Lösen aus dem Tachhydrit entstehenden Gyps, verursacht dieser Verluste durch schlechteres Absetzen und da die Convention der Fabriken es wünschenswerth machte, in dieser Beziehung einen Ausgleich zu schaffen, so wurde auf derartiges Rohsalz eine Gewichtsentschädigung gewährt, welche beim Heydtschacht auf 3 Proc., beim Achenbachschacht auf 8 Proc. und für Neustaßfurt auf 5 Proc. bemessen war.

In größerer Tiefe werden diese Unterschiede mehr verschwinden, doch bietet zur Zeit hierdurch das Leopoldshaller und Ascherslebener Rohsalz einen Vortheil bei der Verarbeitung.

Nach einer während des Zeitraumes von nahezu 2½ Jahren unter Leitung des Verfassers verarbeiteten Quantität von circa 75 Mill. Kilogr. Carnallitrohsalz dürfte die mittlere Zusammensetzung des damals in Staßfurt geförderten Rohsalzes etwa die folgende gewesen sein:

15,7	Proc.	Chlorkalium,
21,5	„	Chlornatrium,
21,3	„	Chlormagnesium (incl. circa 0,2 Proc. Brommagnesium),
0,3	„	Chlorcalcium,
13,0	„	Magnesiumsulfat,
2,0	„	Unlösliches,
26,2	„	Krystallwasser.
100,0	Proc.	

Der Vereinfachung halber ist hierbei der ganze Kaligehalt dem Chlorkalium und die gesammte im löslichen Theil gefundene Schwefelsäure dem Magnesiumsulfat zugewiesen worden, wennschon mitunter auch geringe Antheile Polyhalit (K_2SO_4, $MgSO_4$, $CaSO_4 + 2H_2O$) dabei vorkommen.

In gleicher Weise berechnet entspräche dies:

58,4	Proc.	Carnallit (KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$),
21,5	„	Steinsalz ($NaCl$),
15,0	„	Kieserit ($MgSO_4 + H_2O$),
1,5	„	Tachhydrit ($CaCl_2$, $2MgCl_2 + 12H_2O$),
1,6	„	Bischofit ($MgCl_2 + 6H_2O$),
2,0	„	Anhydrit, Thon, Boracit, Sand und Eisenglimmer.
100,0	Proc.	

Grundzüge der Verarbeitung. Aus dem Verhalten dieser im Rohsalz vorhandenen Mineralien, sowie dem vorher über die Löslichkeitsverhältnisse von Chlorkalium und Chlornatrium in Gegenwart von Chlormagnesium Gesagten ergiebt sich von selbst die Verarbeitungsmethode.

Der Carnallit zerfällt in Berührung mit Wasser in Chlorkalium, welches in mikroskopisch feinen Krystallen sich abscheidet und in eine Lösung von Chlormagnesium, die begünstigt durch die dabei stattfindende Temperaturerniedrigung nur wenig Chlorkalium zurückhält. Beim Erhitzen des Gemenges steigt jedoch die Aufnahmefähigkeit für Chlorkalium bedeutend und bei nachfolgender Abkühlung wird der Ueberschuß desselben in größeren Krystallen abgeschieden, so lange die Menge des anwesenden Chlormagnesiums die des in Lösung befindlichen Chlorkaliums nicht um das etwa Drei- oder Mehrfache übertrifft [1]).

Von diesem Verhältniß ab scheidet sich aus genügend concentrirten Lösungen mindestens gegen Ende des Erkaltens das Chlorkalium in Verbindung mit Chlormagnesium als Carnallit ab.

Die Löslichkeit des Carnallits in concentrirter Chlormagnesiumlauge ist bei niedriger Temperatur so gering, daß dieses Verhalten das wichtigste Mittel für die Trennung beider an die Hand giebt; ebenso zeigte die Tabelle auf S. 127, daß auch das Chlorkalium als solches mit der Concentration der Chlormagnesiumlauge bedeutend an Löslichkeit verliert.

[1]) Im reinen Carnallit verhält sich die Menge des Chlorkaliums zum Chlormagnesium wie 1:1,26 und im Rohsalz etwa wie 1:1,35.

Von gleichzeitig vorhandenem Steinsalz wird in der Chlormagnesiumlösung kalt etwas mehr gelöst als vom Chlorkalium, dagegen steigt seine Löslichkeit beim Erwärmen im Vergleich zum Chlorkalium in viel geringerem Grade und da Precht bei gleichzeitiger Wasserlösung beider für Chlornatrium mit der Temperaturerhöhung sogar eine Abnahme der Löslichkeit beobachtete, wird bei einer nur geringen Menge vorhandenen Chlormagnesiums wohl ein Gleichbleiben der Löslichkeit für alle Temperaturgrade aufzufinden sein.

Vom Kieserit wurde gesagt, daß er erst nach seinem Uebergange in Bittersalz in Wasser löslich wird; Zuführung von Wärme erleichtert diesen Vorgang, die Gegenwart von Chlormagnesium hingegen verhindert denselben auch in der Hitze in um so höherem Grade, je concentrirter dessen Lösung ist.

Die geringen Mengen von Tachhydrit und etwa auch Polyhalit erleiden ebenfalls eine Zersetzung, in Folge deren ein Niederschlag von Gyps sich bildet, beim Tachhydrit aus dem Chlorcalcium auf Kosten der Schwefelsäure des Kieserits entstanden.

Die als in Wasser unlöslich anzusehenden Anhydrit ($CaSO_4$), Boracit ($2 Mg_3 B_8 O_{15}$, $MgCl_2$), Thon und Eisenglimmer (Fe_2O_3) verhalten sich der Chlormagnesiumlösung gegenüber in gleicher Weise.

Wenn so die unlöslichen Theile und der Kieserit bei der Behandlung des Rohsalzes mit Wasser wenig berührt werden, so findet doch ein theilweises Freilegen derselben statt. Es hat dieses seinen Grund darin, daß der Anhydrit in Form kleiner Krystalle in regelloser Weise dem Steinsalz, sowie auch dem Carnallit eingelagert ist, während die mehr zusammengehäuften Theilpartikelchen des Kieserits und Boracits (Staßfurtits) von meist leicht löslichen Salzgemischen durchsetzt sind. Durch das mehr oder weniger vollständige Lösen dieser Salztheile werden jene Stoffe dann in schlammig-pulverige Absätze übergeführt.

Verarbeitungsmethoden. Aus dem angedeuteten Verhalten der näheren Bestandtheile des Carnallitrohsalzes lassen sich folgende hauptsächliche Methoden seiner Verarbeitung ableiten:

I. Behandlung desselben mit heißem Wasser oder Abfalllaugen, die an Chlormagnesium wenig reich sind, in nur für das Chlorkalium genügender Menge; der größere Theil des Chlorkaliums krystallisirt beim Erkalten der Lösung als solches aus, der Rest wird nach dem Verdampfen als Carnallit gewonnen.

II. Behandlung des Rohsalzes mit einem Ueberschuß heißer chlormagnesiumreicher Lauge; beim Erkalten scheidet sich krystallisirter Carnallit ab, der seinerseits durch Behandlung mit kaltem Wasser nach Methode III. oder auch durch heißes Lösen mittelst Wasser in Chlorkalium und Chlormagnesium zerlegt wird.

III. Behandlung des Rohsalzes mit einer nur für die Zerlegung des Carnallits genügenden Menge kalten Wassers oder geeigneter Laugen; das Chlorkalium scheidet sich als Schlamm in der Form mikroskopischer Krystalle ab, die mechanisch von der Flüssigkeit und den gröberen oder specifisch schwereren Theilen getrennt werden müssen.

Weitere Methoden, die aber theils gar nicht im Großen zur Ausführung gelangten, theils der ungenügenden Rentabilität halber bald wieder aufgegeben wurden, waren gegründet:

a. Auf die Trennung der verschiedenen im Rohsalz enthaltenen Mineralien auf mechanischem Wege durch den Unterschied ihrer specifischen Gewichte.

b. Auf das Zerstören des Chlormagnesiumgehaltes durch Glühen.

c. Auf die Entfernung des Chlormagnesium- und Chlorcalciumgehaltes durch Behandeln mit Amylalkohol, worin beide löslich, die übrigen Substanzen aber unlöslich sind.

d. Auf das Fällen der Alkalichlorüre durch Einleiten von salzsaurem Gas in die Lösung des Rohsalzes.

Für die gewöhnlichen Zwecke der Chlorkaliumfabrikation wird allgemein nur die Methode I. angewandt, weil sie erlaubt, 80 Proc. der Gesammtausbeute sofort als schön krystallisirtes Product zu erhalten.

Die Methode II. schließt in intensiverem Grade die Löslichkeit des Magnesiumsulfats und Chlornatriums aus, weshalb sie früher gewöhnlich da gewählt wurde, wo es sich um Darstellung besonders hochgrädiger Waare handelte.

Da Chlornatrium neben Chlorkalium in wässeriger Lösung mit Erhöhung der Temperatur an Löslichkeit abnimmt, würde man diesen Zweck noch besser durch Umkrystallisiren des niedergrädigen Chlorkaliums erreichen, dagegen würde dabei vorhandener Kieserit in Abwesenheit des Chlormagnesiums an Löslichkeit wesentlich gewinnen, weshalb auch eine derartige Trennung der nach b., c. und d. erhaltenen Producte sich nicht praktisch erweist.

Zur Zeit arbeitet man in den meisten Fabriken nach einer Modification der Methode I., welche die Methode II. überflüssig gemacht hat.

Scheinbar am einfachsten und billigsten müßte sich die Methode III. stellen, jedoch ergiebt dieselbe nur auf künstlich durch Krystallisation erhaltenen Carnallit angewendet ein von Kieserit freies Product, dessen schlammig feine Beschaffenheit seine Reinigung erschwert und dasselbe nicht für alle Zwecke verwendbar macht. Auf Carnallitrohsalz findet das Verfahren daher nur Anwendung, wenn ein Kieseritgehalt des Chlorkaliums von Nutzen sein kann, wie dies für landwirthschaftliche Zwecke der Fall ist.

Die Grundlagen für die Zersetzung des Carnallits waren bereits in den mehr als 10 Jahre früher veröffentlichten Arbeiten Balard's über Meersalzmutterlaugen bekannt gegeben; ebenso wurde die Gewinnung der Kalisalze aus Salinenmutterlaugen in dem benachbarten Schönebeck (Hermann), sowie in Artern (Fr. Müller) theilweise schon seit Beginn des laufenden Jahrhunderts betrieben.

So war es eigentlich zu verwundern, daß die von einer Anzahl chemischer Fabriken auf Veranlassung der oberen preußischen Bergbehörde angestellten Versuche so wenig Anregung zur fabrikmäßigen Verarbeitung der Carnallitsalze boten und daß die endlich entstandenen Fabriken anfänglich vielfach mit Schwierigkeiten zu kämpfen hatten. — Es erklärt sich das jedoch dadurch, daß für die Operation des Lösens, die Trennung der Schlämme u. s. w. praktische Erfahrungen und Einrichtungen fehlten; ferner, daß man einer einfachen und sicheren Methode für die analytische Untersuchung der vielfachen vorkommenden Laugen und

Zwischenproducte ermangelte und so bei ihrer ohnedies, je nach den stattgehabten Bedingungen sehr wechselnden Zusammensetzung über die passendste Verwerthung oft im Unklaren blieb.

Chlorkaliumgewinnung aus dem Carnallitrohsalz nach I. durch Extraction mit kochendem Wasser oder entsprechenden Laugen.

Von Beginn der Chlorkaliumindustrie bis heutigen Tags vorwiegend angewandt, soll dieses Verfahren zuerst besprochen und jede Abweichung in den Details, soweit dieselbe nicht unzertrennlich einer der anderen Methoden zugehört, gleich hier mit erörtert werden.

Die vorerwähnte Modification desselben besteht darin, statt des Wassers Mutterlauge zum Lösen zu verwenden, die vom Rückstande getrennte Lösung aber vor dem Absetzen in geeignetem Grade mit Wasser zu verdünnen, um auch gegen Ende des Erkaltens eine Abscheidung von Carnallit zu verhindern.

Der Gang dieser Aufbereitung ist kurz gefaßt folgender:

Das zerkleinerte Rohsalz wird unter Zuführung von Wärme mit einer nur für die Lösung des Carnallits genügenden Menge eines Laugengemisches behandelt. Die klar abgezogene Lösung läßt beim Erkalten den größten Theil des Chlorkaliums als solches auskrystallisiren; vom Waschen oder Aufkochen des Rückstandes und Schlammabsatzes herrührende Laugen, sowie weitere Abfalllaugen, dienen für die nächste Löseoperation.

Die Mutterlauge von dem auskrystallisirten Chlorkalium (erste Mutterlauge) wird so weit verdampft, daß alles noch darin vorhandene Chlorkalium beim Erkalten als Carnallit (Doppelsalz) auskrystallisirt. Die hiervon abgehende Mutterlauge, auch Endlauge oder Chlormagnesiumlauge genannt, wird beseitigt, das Doppelsalz aber durch Lösen in Wasser in sich ausscheidendes Chlorkalium und eine das Chlormagnesium enthaltende Mutterlauge (zweite Mutterlauge, auch Raffinatmutterlauge genannt) zersetzt, welche letztere meist mit zur Verdampfung gelangt.

Das zuerst auskrystallisirte Chlorkalium, sowie das aus dem Doppelsalz erhaltene, wird durch Abdecken noch im Reingehalte erhöht, darauf getrocknet oder calcinirt.

Aus dieser Betrachtung ergeben sich folgende Abschnitte:

1. Bereitung und Trennung der Rohlösung.
2. Abscheidung des beim Abkühlen auskrystallisirenden Chlorkaliums.
3. Verdampfung der Mutterlauge zur Krystallisation des Doppelsalzes.
4. Trennung und Aufbereitung des Carnallit-Doppelsalzes.
5. Reinigung beider Sorten Chlorkaliums durch die Deckoperation.
6. Fertigstellung des Chlorkaliums durch Calcination oder Trocknen.

Darstellung der Rohlösung.

Die Bereitung der Lösung aus den Carnallitrohsalzen ist bei weitem die wichtigste aller Operationen bei der Gewinnung des Chlorkaliums und von ihrer sorgfältigen Leitung hängt das bessere oder schlechtere Ergebniß der Fabrikation wesentlich mit ab.

Die nähere Zusammensetzung der erhaltenen Lösung, Rohlösung, Rohsalzlösung, fälschlich auch wohl Löselauge genannt, ist selbst bei gleichem Grade der Senkwage eine sehr wechselnde, je nachdem die zum Lösen verwandte Flüssigkeit nur Wasser war, oder aus verschiedenen der im Laufe der Fabrikation resultirenden Laugen bestand.

Ebenso abhängig ist ihre Zusammensetzung aber auch von der Quantität des angewendeten Rohsalzes und namentlich von der Dauer der Einwirkung auf das Rohsalz, die ihrerseits meist schwächeren oder stärkeren Dampf als Ursache hat.

Im Allgemeinen stellt sich das Resultat um so günstiger, in je kürzerer Zeit die Fertigstellung der Lösung erfolgt und je weniger hierbei die Nebensubstanzen wie der Kieserit angegriffen werden.

Wie früher gesagt, ist auch der Wechsel in der Qualität der Carnallitrohsalze von großem Einfluß auf das Resultat.

Ein höhergrädiges und an thonigen Bestandtheilen armes Rohsalz ergiebt für die gleiche Zahl aufgewendeter Procente Chlorkalium eine viel günstigere Ausbeute als ein niedergrädiges und thonreiches. Die Erklärung hierfür liegt sehr nahe, da mit der Zunahme der die Hauptverluste herbeiführenden Abfallproducte die Ausbeute an Chlorkalium geringer werden muß.

Auch der Zustand der Zerkleinerung des Rohsalzes ist von Bedeutung für die Wirkung des Lösungsmittels; so fordert eine chlormagnesiumreiche Lauge bei ihrem geringeren Angriffsvermögen eine stärkere Zerkleinerung des Rohsalzes als diese bei Wasser nöthig, welches den Carnallit mit Leichtigkeit zerlegt.

Das Gleiche gilt von der Disposition der Lösevorrichtungen, die dieserhalb auch unter allen in der Chlorkaliumfabrikation angewandten Apparaten die zahlreichsten Verbesserungsversuche aufzuweisen haben.

Die Zerkleinerung des dem sogenannten Salzraum oder Salzperron zugeführten Rohsalzes geschah früher vielfach mittelst langgestielter Hämmer, wie die Steinklopfer sich deren bedienen und die meist über kopfgroßen Stücke wurden hierbei zur Größe einer starken Faust reducirt.

Später kamen hierzu mehr mechanische Vorrichtungen in Anwendung.

Unter diesen stimmt der Blake'sche Steinbrecher, auch Nußknacker genannt, insofern mit dem durch die Hämmer erzielten Producte überein, als bei seinem oberflächlichen Zerdrücken vor Allem der spröde und weichere Carnallit zum Zerkleinern gelangt, während der zähere Kieserit und das härtere Steinsalz in gröberen Stücken hinterbleiben, die bei der Operation des Lösens weniger angegriffen werden und so auch verhältnißmäßig weniger Schlamm ergeben.

Der geringere Grad der Zerkleinerung erlaubte auch die größeren Stücke des Steinsalzes vor oder nach der Löseoperation auszusuchen, um dieselben beispielsweise für Zwecke der Glaubersalzfabrikation zu verwenden.

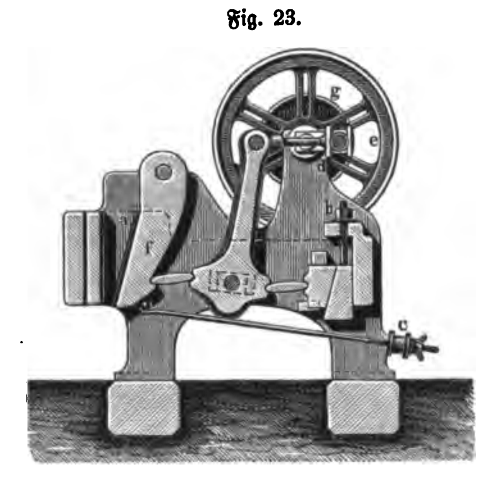
Ebenso konnten größere Boracitknollen, die im Inneren des Rohsalzes eingeschlossen gewesen waren, von den Arbeitern ausgelesen werden.

Der besseren Ausnutzung des Rohsalzes halber wird gegenwärtig allgemein ein höherer Grad der Zerkleinerung angewendet. Fig. 23 zeigt einen Steinbrecher Blake'schen Systems im Längsschnitt nach dem Maßstabe von 4 cm gleich 1 m.

Die Aufstellung desselben geschieht zur Erleichterung des Einwerfens am besten so, daß der obere Rand des Brechmauls *a* mit dem Boden des Salzraumes in ein gleiches Niveau gebracht wird.

Der Apparat ist größtentheils in Gußeisen hergestellt, jedoch sind die Kinnbacken mit kräftigen, schmiedeeisernen, oft gewellten Platten besetzt und das Zerdrücken des eingeführten Materials geschieht der Art, daß der Excenter *d* in seiner vom Brechmaul *a* entferntesten Stellung, durch den mit ihm in Verbindung stehenden Kniehebel, den unteren Theil des beweglichen Kinnbackens *f* dem fixen Kinnbacken annähert. Die Größe dieser Annäherung (Ausfallspalt) läßt sich durch die Stellschraube *b* reguliren, welche das mit ihr verbundene Keilstück nach Wunsch anzieht oder nachläßt. Größere Veränderungen der Spaltweite lassen sich auch durch Einlegen längerer oder kürzerer Hebelstücke bewerkstelligen. Der über eine Drahtstange geschobene, eine Spiralfeder bergende Gummipuffer *c* dient dazu, den Kinnbacken *f* zurückzuziehen, also den Spalt zu erweitern, sobald durch die veränderte Stellung des Kniehebels der Druck aufgehört hat darauf zu wirken.

Fig. 23.



Den Betrieb des Apparates vermittelt die Riemenscheibe *g* und das Schwungrad *e*.

Neuerer Zeit sollen sich Steinbrecher, welche ohne Kniehebel direct durch den Excenter wirken, durch ruhigeren Gang und geringere Abnutzung besser bewährt haben; das Neustaßfurter Werk hat dergleichen von G. Mehler in Aachen angeschafft.

Noch häufiger angewandt sind die zuerst vom königlichen preußischen Salzwerk zu diesem Zweck benutzten Salzmühlen nach dem System der Kaffeemühlen, von denen namentlich die in Staßfurt selbst von der Maschinenfabrik und Eisengießerei von G. Sauerbrey angefertigten sehr beliebt sind. Siehe

Fig. 24 und 25, Maßstab 2 cm gleich 1 m ein älteres und ein neueres Modell dieser Firma.

Die Aufstellung der Mühle geschieht wie beim Steinbrecher der Art, daß der obere Rand des Rumpfes, in den das Rohsalz eingeworfen wird, mit dem Salzraum in gleichem Niveau steht. Die Mühle ist in Gußeisen ausgeführt und zwar der Stein, Mahlrumpf und die Mahlkränze in Hartguß. — Die Innenwände des Mahlrumpfes *b* erweitern sich nach unten zu etwas, während der durch die stehende Welle darin in Rotation versetzte Stein *h* (Fig. 25, a. f. S.) einen nach oben verjüngten Conus darstellt, welcher durch die Stellschraube *a* in verticaler

Fig. 24.



Richtung gehoben oder gesenkt werden kann. Bei der Hebung verengert der Stein durch Annäherung seines breitesten Theils an den unteren Rand des Mahlrumpfes die dort vorhandene kreisförmige Spalte, er wird also nur noch ein kleineres Korn durchlassen. Der Stein und Mahlrumpf sind mit oben stärker, unten schwächer hervortretenden, leistenförmigen Backenstücken versehen, die auf dem Durchschnitt Fig. 25 sichtbar, an einander vorbeilaufend die Salze fassen und in ein immer kleineres Korn überführen.

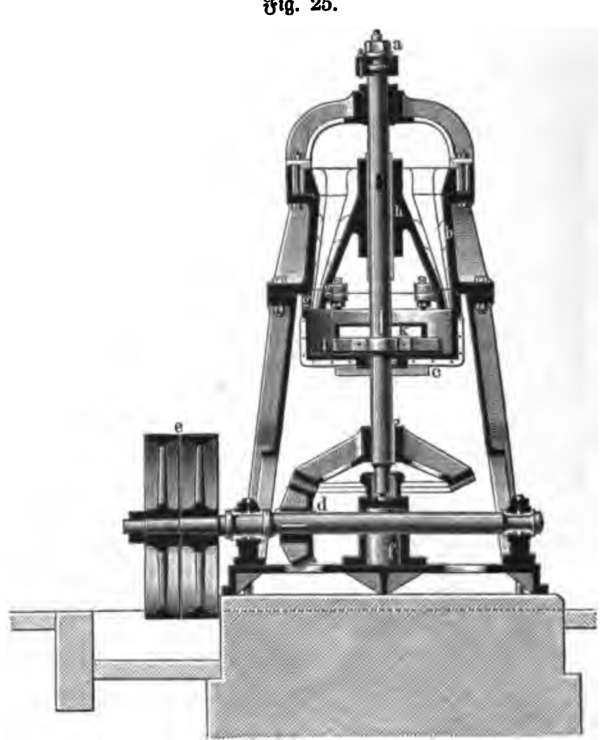
Für Zwecke eines für die Lösung jedoch unnöthigen, noch feineren Korns werden an den Stein sowohl wie an den Mahlrumpf aus je zwei Hälften bestehende und mit scharf leistenförmigen Zähnen besetzte Mahlkränze *g* durch An-

schrauben befestigt, die so eine Fortsetzung des Steines und Rumpfes bilden und den dazwischen vorhandenen Spalt noch wesentlich verengern.

Fig. 25 zeigt bei *k* die Abführungsöffnung der hier gußeisernen Schurre *c*, ein ebendort sichtbares, von der Welle herumgeführtes Ausstreichmesser verhindert das Ansammeln des Mahlgutes; *f* ist das Spurlager für die stehende Welle, *d* ein Zahnradvorgelege und *e* zeigt die Riemenscheiben, deren feste (poulie fixe) die Mühle in Gang setzt, während die lose (poulie folle) zum Unterbrechen des Betriebes dient.



Fig. 25.



Für eine mäßige Zerkleinerung des Materials, etwa bis zu Hühnereigröße, bietet der Steinbrecher bei geringer Abnutzung und selten vorkommender Störung im Gange den Vortheil, bedeutende Quantitäten des Materials fördern zu können; bei verlangtem kleinerem Korn von etwa Nußgröße abwärts, arbeitet er zu langsam und die Kaffeemühle verdient den Vorzug.

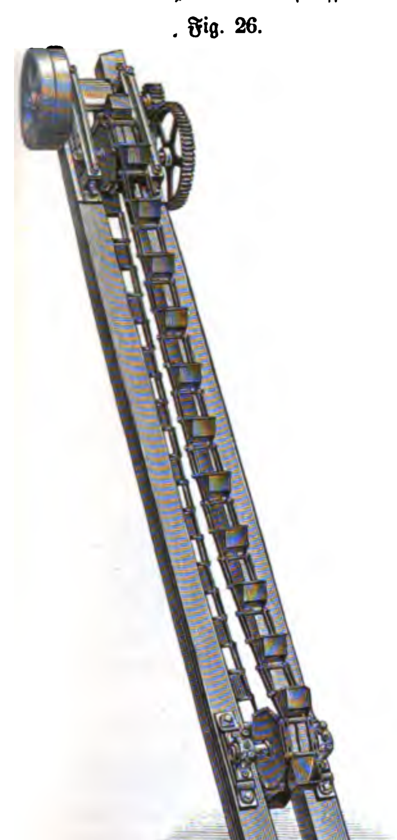
Eine Gruson'sche Hartgußkaffeemühle von 1 m Durchmesser des Mahlrumpfes bewältigt in den Alkaliwerken zu Westeregeln die gesammte bedeutende Verarbeitung (siehe S. 253).

Vielfach vereinigt man auch beide Apparate, indem man das gröbere Product eines Steinbrechers noch durch eine Kaffeemühle passiren läßt; ein Steinbrecher genügt der Art, um für mehrere Kaffeemühlen das Material vorzuarbeiten.

Die Lösekessel waren früher vielfach so niedrig aufgestellt, daß man eben noch im Stande war, von dem am Boden befindlichen Ablaßhahn aus mit Bequemlichkeit die Lauge nach sämmtlichen Krystallisirgefäßen hinzuleiten, wogegen diese Einrichtung ermöglichte, das etwas zerkleinerte Rohsalz mit der Schaufel direct in die Lösekessel einzuwerfen.

Zu diesem Behufe war in der den offenen Salzraum vom Löseraum trennenden Wand über jedem der Lösekessel eine mehr breite als hohe Oeffnung angebracht, von welcher aus eine kurze Schurre von Brettern, die, um Spritzen zu vermeiden, am Ende noch mit einem Stück Sackzeug umhangen war, das Salz dem Lösekessel zuführte.

Fig. 26.



Später ließ man nach dem Vorgange von Leisler & Townsend, die überhaupt zuerst vorwiegend maschinelle Einrichtungen in ihrer Kalifabrik zur Anwendung brachten, das Salz durch Becherketten (chaîne à godets) über das Niveau der Lösekessel transportiren und es durch geneigte Schurren dem jeweilig in Füllung begriffenen zuleiten.

Fahrstühle (monte-charge) haben den Nachtheil, eine besondere Bedienung und einen momentan viel stärkeren, weil weniger gleichmäßig vertheilten Dampfverbrauch nöthig zu machen.

Die Lösekessel wurden dann gleich so hoch aufgestellt, daß man nicht nur mehrere Schlammabsatzgefäße unterhalb des Ablaßrohres und über dem Niveau der Krystallisirgefäße einschalten, sondern gleicherzeit auch den von der Lösung erhaltenen Rückstand direct über dem Niveau hoher Rückstandshalden ausstürzen konnte, zu denen der Schienenweg für die kleinen Kippwagen häufig über die Dächer der übrigen Fabrikräume hinführte.

Die Becherketten oder Elevatoren bestanden meist aus kräftigen, doppelten Lederriemen von etwa 20 cm Breite, denen in regelmäßigen Abständen eisenblecherne Becher von einem bis zwei Liter Inhalt mit ihrem flachen Rücken angeheftet waren (*H* auf Fig. 127 unter Kalidünger).

Die bei vollen Bechern nicht unbedeutende Belastung dieser Riemen verursachte eine nach und nach bis zu 10 Proc. der ursprünglichen Länge betragende Ausdehnung, und da bei nicht genügend straffer Spannung ein Gleiten derselben

kaum zu vermeiden, wurde eine öftere Verkürzung des Riemens nöthig. — Noch lästigere Betriebsstörungen bewirkte aber das Reißen der durch die fortwährende Feuchtigkeit allmälig hart und brüchig gewordenen Lederriemen.

Riemen aus vulcanisirtem Kautschuk mit mehrfachen Einlagen eines Hanfgewebes widerstanden der Feuchtigkeit besser, dehnten sich aber eher noch stärker aus und wurden schließlich auch hart und rissig. — Einzeln wendete man auch eine Art aus kurzen, schmiedeeisernen Stäben zusammengesetzter Ketten an, die über der Länge ihrer Glieder entsprechend geformte polygone Trommeln liefen.

Fig. 26 (a. v. S.) stellt im Maßstab von 1 cm gleich 1 m ein solches Becherwerk dar, wie es von Jos. Pallenberg in Mannheim fabricirt wird. Die obere Kettentrommel steht mit einer Spannvorrichtung in Verbindung; durch die Riemenscheibe wird mit Hülfe von ein Paar Zahnrädern der Betrieb vermittelt.

Auch diese Ketten nutzten sich an ihren gleitenden Kanten stark ab.

Am besten bewährten sich die englischen Stahlketten mit kreuzweise gestellten Gliedern, die von Anfang der siebziger Jahre ab alle anderen Einrichtungen verdrängten.

Ganz von der Form gewöhnlicher Ketten sind die Becher je flach gestellten Gliedern angeheftet und gewöhnlich dient ein beiderseits über den Becher hinausragender Eisenstab dazu, auf zwei seitlich aufgestellten Balken gleitend, dem Gange jedes Schwanken zu benehmen.

Das laufende Meter einer solchen Stahlkette, deren Glieder etwa 2,6 cm stark waren, wog 14,9 kg und der Preis war damals 80 Pf. pro Kilogramm des Gewichts. Die Gesammtlänge dieser Kette betrug circa 36 m, bei geringerer Länge genügt auch eine geringere Stärke der Glieder.

Wichtig ist für den guten Gang der Becherwerke eine möglichst gleichmäßige Belastung, was an sich schon auf die mechanische Zerkleinerung hinführte.

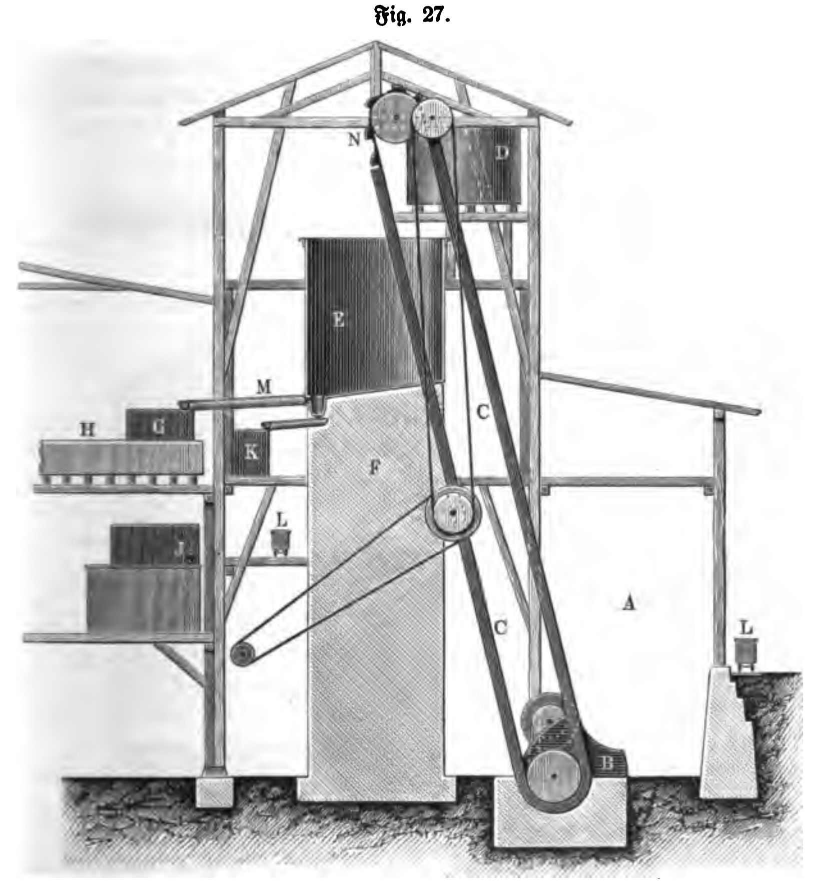
Freilich genügte es nicht immer gegenüber der Bequemlichkeit und dem Muthwillen der Arbeiter den Zerkleinerungsapparat dicht neben dem Elevator aufzustellen, sondern man sah sich öfters auch noch genöthigt, die Einfallöffnung zum Elevator mit einem kräftigen Roste zu verschließen, dessen Eisenstäbe nur Stücken von genügender Kleinheit Durchlaß gewährten.

Fig. 27 zeigt die Seitenansicht einer erhöhten, Lösethurm benannten Aufstellung der Lösekessel, wie B. Schultze dieselbe für C. Nette, Faulwasser & Co. einrichtete, im Maßstabe von 6 mm gleich 1 m. Der Rohsalzraum ist hier vertieft, um zu erlauben, in gewissen Fällen auch für mehrere Tage Vorrath zuzuführen. Der Steinbrecher *B* und der Elevator *C* befinden sich etwa in der Mitte des Rohsalzraumes, während zu beiden Seiten ein massiver Unterbau *F* je einen der Lösekessel *E* trägt. Oberhalb der Lösekessel sind zwei Reservoire *D* aufgestellt, das eine für Wasser, das andere für Löselauge. Bei *N* sind einzelne Becher des Elevators sichtbar; *M* ist die Leitungsrinne zum Ablassen der fertigen Lösung, *G* ein Absetzkasten für dieselbe, *H* sind Krystallisirkästen, *K* Reservoirs zur Trennung der Aufkochlauge von Schlamm.

Bei *I* befindet sich ein Injector zur Hochbeförderung der Aufkochlauge. Links unterhalb des Lösekessels steht ein Schienenwagen *L* zur Abfuhr des Löserückstandes, ein gleicher rechts vom Salzraum zur Anfuhr des Rohsalzes.

Das Entladen geschieht hier durch Herabschlagen einer Seitenwand des Wagens. Noch rascher läßt sich dasselbe durch die Einrichtung der sogenannten Kreiselwipper ausführen. Hierbei wird der Förderwagen in ein leicht um seine Längsaxe drehbares Eisengestell eingefahren und nach dem Festhaken mit diesem vollkommen um sich selbst gedreht, wobei eine momentane Entleerung erfolgt. Siehe Fig. 68, S. 206.

Fig. 27.



Bei günstiger Lage lassen sich auch die Eisenbahnwaggons direct an die Seite des Salzraumes anschieben, so daß das Salz nur noch mittelst Schaufeln übergeworfen zu werden braucht.

Wo der Salzraum mit Mühle sich nicht in directer Nähe der Lösekessel anbringen läßt, kann der horizontale Transport des Mahlguts auch durch eine archimedische Schraube bewirkt werden, wie dies bei Leisler & Townsend geschah und neuerer Zeit in Schmidtmannshall für das Chargiren der in einer Reihe befindlichen 20 Lösekessel in Anwendung gebracht worden ist.

Die Einrichtung der Lösekessel betreffend waren gleich im Beginn der Chlorkaliumfabrikation die wesentlich verschiedensten Arten vertreten.

Während A. Frank anfangs mit über freiem Feuer heizbaren Pfannen arbeitete, hatten Vorster & Grüneberg cylindrische Kessel mit eingelegten Lochböden und Dampfzuleitung unterhalb dieser, Leisler & Townsend aber geschlossene Kessel, die mit Dampfrohr und Rührwerk versehen waren.

Die Pfannen für freies Feuer hatten meist die Form eines wenig tiefen Kastens mit nach unten zurücktretenden Seitenwänden und einem schwach gewölbten Boden. Die geneigten Seitenwände waren der Anbringung von Heizcanälen dienlich und die flache Form sollte das Umrühren erleichtern und somit auch das Aufbrennen verhindern.

Fig. 28.



Fig. 28 stellt im Maßstabe von 3 cm gleich 1 m die Lösekessel von Vorster & Grüneberg dar, die sich einzeln auch noch bis auf die neueste Zeit erhalten haben.

Etwa 15 cm über dem Boden des geradwandigen Cylinders findet sich ringsum auf dem Winkeleisen *h* aufruhend und in der Mitte noch durch die Stützen *e* gehalten ein Lochboden in zwei Hälften mit Löchern von 1 bis 1,5 cm Weite, die in Abständen von 4 bis 5 cm von einander angebracht waren. Auf diesem Lochboden war in einfacher Lage gebrauchtes Sackzeug gleichmäßig ausgebreitet, darüber hinweg aber kam häufig, um das Verschieben zu vermeiden, nochmals ein eiserner Lochboden in zwei Hälften. Von der Dampfleitung *a* sich abzweigend und durch das Ventil *b* abgeschlossen, trat ein Dampfrohr *c* bis unter-

halb des Doppelbodens und theilte sich dort gabelförmig in drei Zweige *d*, deren jeder etwa bis zur Mittellinie des Kessels sich fortsetzend dort offen endigte. Das Ablassen der fertigen Lösung geschah durch den Hahn *f*. Der auf dem Siebboden bleibende ungelöste Rückstand wurde mittelst Schaufeln auf daneben geschobene, auf Schienen laufende Kippwagen übergeworfen. Der Siebboden selbst mußte nach jeder zweiten oder dritten Operation aufgehoben und nach Entfernung des trotz Leinwandzwischenlage darunter gelangten Schlammabsatzes wieder frisch eingelegt werden.

Ein weiterer Uebelstand war der, daß der eiserne Doppelboden, sowie der Kesselboden selbst, in der Nähe der Mündung der drei Dampfrohrzweige stark angegriffen wurden. Dagegen waren diese Kessel billig, weil ihre Wandung nicht überstark zu sein brauchte. Aus der gleichen Ursache erkalteten sie rascher und erleichterten dem Arbeiter das Auswerfen des Rückstandes.

Ihrer Größe nach erlaubten sie von 5000 bis 7500 kg Rohsalz in einer Operation zu verarbeiten. Die Lösekessel von Leisler & Townsend bewältigten 20 000 bis 25 000 kg in jeder Operation. Aus lauter gußeisernen Abschnitten zusammengesetzt, die untereinander durch nach außen hervortretende Randleisten verschraubt waren, bildeten sie geschlossene Cylinder mit etwas gewölbtem Deckel von 3 m Durchmesser und 3 bis 4 m Tiefe. Senkrecht mitten hindurch lief eine kräftige Welle mit Armen, oberhalb des Kessels das Zahnradvorgelege tragend, unterhalb desselben mit einer Schraubenvorrichtung in Verbindung, mittelst deren zur leichteren Ingangsetzung nach stattgehabter Unterbrechung die Welle nebst Rührwerk etwas gehoben werden konnte, um dann allmälig wieder gesenkt zu werden.

Vier den Boden beherrschende Arme trugen Messer und Kratzen. Anfänglich waren an denselben 200 kg schwere Eisenplatten durch Charniere aufgehangen, welche die Zerkleinerung des Rohsalzes während der Löseoperation selbst bewerkstelligen sollten, jedoch den Uebelstand hatten, eine große Menge Schlamm zu erzeugen.

Später zog man vor, das Rohsalz gleich gemahlen anzuwenden. Das Eintragen desselben geschah durch eine Oeffnung im oberen Theile, die während des Lösens hermetisch verschlossen war.

Das Entleeren des Rückstandes wurde unter Mithülfe des Rührwerks bewerkstelligt. Der durch ein ringförmiges Dampfrohr mit vielen Oeffnungen eingeführte Dampf hatte 4 Atmosphären Spannung.

Douglas (Leopoldshütte) arbeitete ebenfalls mit geschlossenen Lösekesseln; das Rührwerk hatte dort 5 cm starke eiserne Arme, das Zahngetriebe für dasselbe fand sich unterhalb des Kessels und noch darunter, in Verbindung mit dem Lagergestell, die zum Heben der Welle dienende Schraube.

Zum leichteren Auswerfen des Rückstandes war eine Mannlochthür dicht über dem Boden angebracht.

Auch von Vorster & Grüneberg wurde ein Versuch gemacht, in geschlossenen Kesseln aus sehr kräftigen schmiedeeisernen Platten die Lösung ohne Rührwerk, aber unter erhöhtem Druck herzustellen.

Hier war auch bereits eine selbstthätige Entleerung vorgesehen, indem sich die Kessel nach unten verjüngten und dort einen Gußansatz mit Mannloch trugen.

In dem verengerten Theile war ein Lochboden in zwei Hälften durch Charniere beweglich in der Weise angebracht, daß er nach dem Ablaufen der

Fig. 29.



Lösung durch Aushängen der ihn haltenden eisernen Stangen, nach unten sich öffnete.

Diese Versuche ergaben jedoch ein weniger günstiges Resultat als die bei niederer Temperatur dargestellten Lösungen und der Hauptverlust lag in einer vermehrten Bildung von Kalium-Magnesiumsulfat, so daß man später allgemein mit offenen Lösekesseln ohne Druck arbeitete.

A. Frank erhöhte den das Salz tragenden Doppelboden der Art, daß $^1/_4$ oder $^1/_3$ der Gesammthöhe des Lösekessels unterhalb desselben blieb, wodurch die Lösung in wesentlich kürzerer Zeit und mit geringerem Dampfaufwande vollendet wurde. Als Uebelstand dieser Disposition ist zu erwähnen, daß sich unter dem Doppelboden viel Schlamm ansammelte, so daß die Lösung beim Ablaufen sich wieder trübte.

Wünsche suchte zur leichteren Entleerung des Rückstandes die schiefe Ebene in die Disposition der Lösekessel einzuführen.

Der gleichen Idee entstammte später ein unter Aufsicht von Eug. Schmidt für den Neubau der Leopoldshütte nach ihrer Hereinziehung in die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall hergestellter Lösekessel, Fig. 29, Maßstab 4 cm gleich 1 m, der sich durch besonders dauerhafte Construction auszeichnete. Der unten conisch zulaufende Kessel trägt am unteren Ende einen mannlochartigen Schraubenverschluß zum Entleeren des Rückstandes. Darüber findet sich ein aus vier kurzen Röhren construirter Sockel *D*, mit dem das gußeiserne Ringstück *c* verbunden ist. Auf dieses letztere stützt sich ein fächerförmiger, gußeiserner Rost zum Tragen des Rohsalzes, der sich am oberen Ende noch gegen das kreisförmige Winkeleisen *b* anlehnt.

Zwei der geschlitzten und noch Schlitze zwischen sich fassenden Roststäbe *C* sieht man von der Seite in ihrer richtigen Lage, zwei andere sind, von oben gesehen, neben dem Kessel für sich dargestellt. Unterhalb des Rostes liegt ein ringförmiges Dampfrohr *E*, nach unten mit zwei Reihen kleiner Löcher versehen. Ein unten und oben offenes, weites Rohr aus Eisenblech *B* legt sich mit einem ihm angenieteten Ringe gegen das Gußstück *c* und bildet hierdurch mit dem Roste einen das Rohsalz zurückhaltenden Abschluß nach unten.

Eine Anzahl länglicher Schlitze im oberen Theile dieses Rohres vermitteln die durch Erwärmung hervorgerufene Circulation der Lauge.

Nach dem Ablassen der fertigen, unklar ablaufenden Lösung wird das Mannloch geöffnet und das Rohr *B* mittelst einer über eine Rolle gleitenden Kette senkrecht in die Höhe gezogen, worauf dann der nicht mehr zurückgehaltene Löserückstand mit großer Vehemenz an dem Roste herunterschurrt.

Weniger ungestüm geschah die Entleerung bei einem durch B. Schultze eingerichteten Lösekessel, den Fig. 30 (a. f. S.) und Fig. 31 (a. S. 147) im Maßstabe von 2 cm gleich 1 m wiedergiebt.

Der Boden sowie der Lochboden *e* sind nach vorn geneigt und trägt ersterer an der tiefsten Stelle einen sackförmigen Ansatz von Gußeisen, dem nach vorn das Mannloch *f* einverleibt ist. Unterhalb dieses ist nach der Seite zu die Abflußöffnung *c* für die fertige Lösung angebracht. Den Abschluß des rohrförmigen Ansatzes nach unten übernimmt ein Verschlußkegel mit mittelständigem Gummiring *g*. Zur Führung desselben geht eine Stange mitten hindurch, am unteren Ende mit Schraubengewinde versehen, um mittelst Querbügel und Radschraube

den Kegel anziehen und festhalten zu können; nach oben hin sich verlängernd und von einer Kette gefaßt, die über die Rolle *a* wegläuft.

Wird Stange und Verschlußkegel gehoben, so nimmt letzterer eine kreisrunde Scheibe *b* nebst Leitrohr mit und eine Oeffnung im Doppelboden wird frei, durch welche die Entleerung des Rückstandes sehr leicht zu bewerkstelligen ist.

Das Mannloch *f* dient für die vollständige Reinigung unter dem Doppelboden, wobei aber alles durch den rohrförmigen Ansatz nach unten abgeht. Ein Vorzug dieses Kessels liegt namentlich in dem sehr vollständigen Ablaufen der Lösung.

Fig. 30.



Die zweite Ansicht zeigt den Kessel von oben gesehen, wobei die Blechscheibe *b* und der Lochboden weggedacht sind, um das mit zahlreichen Löchern versehene und in rationeller Weise nach dem geschlossenen Ende zu verengerte Dampfrohr *d* besser hervortreten zu lassen.

Eine weitere Form der Lösekessel wurde später zuerst in der Fabrik von Lindemann & Co. eingeführt und fand mehrfache Nachahmung. S. Fig. 32 im Maßstab von 2 cm = 1 m.

Hier ist der eigentliche Boden noch stärker geneigt, der Doppelboden *e* hingegen horizontal. Letzterer ist mit zahlreichen 8 mm weiten Löchern versehen und trägt, in der Mitte durch Charniere beweglich, eine Fallthür *b* in zwei Hälften, die ebenfalls aus gelochtem Blech gefertigt und mit verstärkenden Bändern besetzt ist.

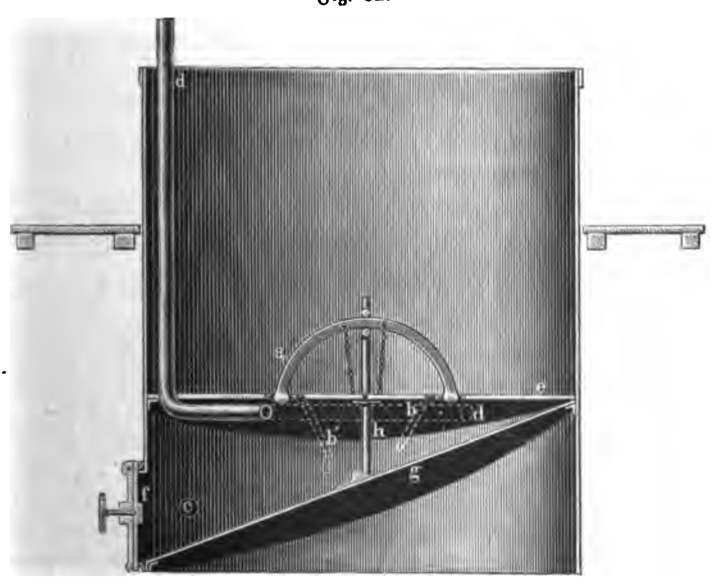
Weiter ist über diese Doppelthür weggreifend ein an seinen beiden Enden ebenfalls durch Charniere beweglich angehefteter Bügel *a* angebracht, an dem die Thürhälften je mit einer kurzen Kette aufgehangen sind. Steht der Bügel aufrecht, so hält er die Thüren geschlossen. Um ihn in dieser Lage zu erhalten, ist nun durch eine, zwischen beiden Thürhälften befindliche Oeffnung, ein eiserner Stab *h* hindurchgesteckt, der unten auf dem Boden aufruht, zugleich aber durch zwei an dem oberen Ende hervorragende Stifte den Bügel am Umfallen verhindert.

Nach dem vollkommenen Ablaufen der fertigen Lösung durch *c* wird das Mannloch geöffnet und von hier aus mit einem kräftigen Schlage der Stab von seiner Unterlage hinweg umgestoßen.

Fig. 31.



Fig. 32.



Der nun nicht mehr gehaltene Bügel wird von den mit Salz belasteten Fallthüren zum Umfallen gebracht und diese öffnen sich nach unten, so weit die Länge der Ketten es gestattet.

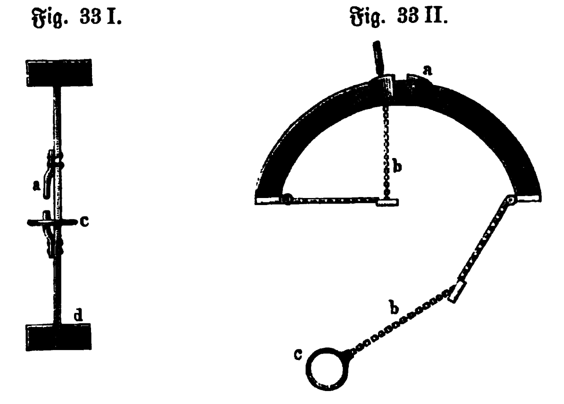
Durch Einführung eines mittelst Gummischlauches überall hingelenkten Wasserstrahles wird bei gemahlenem Salz der Rückstand theils in Substanz, theils als Lösung in wenigen Minuten durch das Mannloch entleert.

Das kreisförmige Dampfrohr *d* mit zwei Reihen Oeffnungen nach der Seite und nach unten liegt bei diesem Kessel um das von der Fallthür eingenommene Viereck herum.

Bei mehreren später bei Wüstenhagen & Co. in Hecklingen eingerichteten Kesseln desselben Systems wurde der Bügel durch je zwei seitliche Endlappen *d* am Doppelboden festgenietet (siehe die Fig. 33 I und II, Maßstab 3 cm gleich 1 m).

Weiter sind demselben an seinem Scheitel zwei lappenförmige Ansätze *a* angenietet, die mit ihm je eine nach der Mitte zu offene Gabel bilden. Zwischen

Fig. 33 I. Fig. 33 II.



diese Gabeln schieben sich die an den Fallthüren angehefteten Ketten *b* ein, durch einen breiteren Schlußring dort festgehalten.

Wird mittelst eines Hakens dieser Schlußring gefaßt und nach der Oeffnung der Gabel hingezogen, so klappt die entsprechende Thürhälfte herunter und die weitere Entleerung erfolgt wie oben angedeutet.

Trotzdem man früher die Erfahrung gemacht hatte, daß bei Anwendung von Druck die Abnutzung der Lösekessel eine viel bedeutendere war und beispielsweise ein bei Douglas für Chlorkaliumlauge benutzter Montejus innerhalb eines Jahres durchgefressen wurde, ist man neuerer Zeit vielfach wieder dahin gekommen, mit einem zwischen 0,1 und 0,2 Atmosphäre schwankenden Druck zu arbeiten.

Die Zeitdauer für die Lösung wird hierdurch etwas abgekürzt und die Erhitzung wirkt gleichmäßiger durch die ganze Masse hindurch, so daß eine bessere Erschöpfung des Rohsalzes statthat; auch wird eine Ersparniß an Dampf erzielt, die um so merklicher ist, als diese Einrichtung ermöglicht, den Abdampf von der Verdampfung zum Anheizen der Löselauge zu benutzen, und der Arbeiter auch gezwungen ist, den directen Dampf rechtzeitig abzustellen, was bei den offenen Lösekesseln nicht der Fall war.

Eine mit Mannloch, Belastungsventil und Manometer versehene feste Deckplatte schließt die in diesem Falle wesentlich stärker construirten Lösekessel nach oben ab.

Um gleicher Zeit den Vortheil des vollkommenen Ablaufens der Flüssigkeit und der bequemen Entleerung des Rückstandes zu genießen, giebt man jetzt allgemein den Lösekesseln einen nach unten conisch verjüngten Ansatz, der etwa ein Drittel der Gesammthöhe einnimmt.

Als häufig angewandte Dimensionen findet man bei 3 m Gesammthöhe 2,5 m Durchmesser des cylindrischen Theils und eine Verjüngung bis zu 65 oder 75 cm Durchmesser der Bodenfläche, auf welcher der Kessel aufruht.

Etwa 15 cm über diesem verengerten Boden ist der Lochboden von circa 1 m Durchmesser angebracht.

Unterhalb desselben dient ein 10 cm weiter, dicht am Kessel durch einen Hahn verschlossener Stutzen zum Ablassen der Lösung; ebendaselbst strömt auch der Dampf ein, entweder direct, oder durch ein ringförmiges Rohr mit zahlreichen Oeffnungen vertheilt.

In Westeregeln, wo E. Schmidt als einer der Ersten diese Form, aber als offenen Kessel einführte, wendet man einen rotirenden Spiralkocher an, der nach Art des Segner'schen Wasserrades den Dampf durch sechs gebogene Rohransätze austreten läßt und der Flüssigkeit hierdurch eine spiralförmige Bewegung ertheilt.

Dicht über dem Lochboden oder auch so, daß die Unterkante in gleiche Ebene mit diesem fällt, ist das Mannloch zum Entleeren des Rückstandes angebracht, dessen gewöhnlich mit Charnieren aufgehangener und mit einer Leiste in einen Falz des festen Gußrahmens eingreifender Deckel durch eine Kette hochgehalten werden kann. Der Dichtung halber wird in den Falz eine Hanfflechte, Gummischnur oder auch nur ein Ring aus Pappe (Winkler in Firma Friedr. Müller) eingelegt und ein kräftiger Bügel mit Schraube dient als Verschluß.

In Neustaßfurt hat Precht zwei Mannlöcher gegenüber angebracht, um so ein noch rascheres Erkalten und Entleeren zu ermöglichen, welches letztere hier also durch Herausziehen des Rückstandes mit einer Kratze in die dicht herangeschobenen, kleinen Förderwagen geschieht, während es bei der früheren Disposition der Lösekessel meist nöthig war, daß der Arbeiter in dieselben einstieg und den noch heißen Rückstand über den Rand hinweg, oder wie dies Langbein in der Concordia eingerichtet hatte, durch ein in halber Höhe angebrachtes Mannloch auswarf.

Durch den Deckel des Lösekessels hindurch und mit ihm fest verbunden, steigt ein weites eisernes Rohr etwa bis zu $^2/_3$ der Tiefe herab, in welches von oben her die das Rohsalz zuführende Schurre einmündet. Für diesen Theil des Apparates kann der ja auch der äußeren Form nach ähnliche Lösekessel Fig. 29 zur Erläuterung dienen, da derselbe eigentlich offen, durch Mißverständniß geschlossen dargestellt worden ist. Man braucht sich dort also nur den unteren Stoß des Rohres *B* und die Schlitze *a* weg zu denken.

Dank der raschen Arbeit und Entleerung dieser Kessel kann man bei etwa 10 cbm Inhalt derselben bequem 50 000 kg Rohsalz, wenn nöthig auch das

anderthalbfache Quantum in einem Tage verarbeiten. — In Schmidtmannshall adoptirte Hugo, um jede Ueberhitzung zu vermeiden, wesentlich kleinere, oben offene Lösekessel, welche jedoch im Uebrigen die gleichen Dispositionen haben und von denen jeder 37 000 bis 38 000 kg Rohsalz im Tage verarbeitet hat.

Der Raum unterhalb des Lochbodens ist hier nach Möglichkeit verringert, da er doch nur eine Ansammlung von Schlamm begünstigt, so daß der Lochboden selbst nur 45 cm Durchmesser hat.

Das früher dort in Stücken von Größe einer halben Faust verarbeitete Rohsalz, welches die Schlammbildung noch mehr verhinderte, wird jetzt der vollständigeren Extraction halber durch vier Salzmühlen geschroten und das Mahlgut fällt in einen gemeinschaftlichen Trichter, aus dem es mit Hülfe der vorerwähnten archimedischen Schraube den 20 Lösekesseln zugeführt wird.

In einer Leopoldshaller Fabrik sah ich den nach Fertigstellung der Lösung überschüssigen Dampf durch ein dem Deckel des geschlossenen Lösekessels aufsitzendes Rohr aus Gußeisen von 10 cm Durchmesser dem Reservoir für Löselauge zugeleitet, wo derselbe zum Vorwärmen dienen sollte; meist jedoch benutzt man zu diesem Vorwärmen den werthvolleren Abdampf von der Verdampfung, wie dies weiterhin näher erläutert werden wird.

Um für die erste Erwärmung Abdampf von geringer Spannung verwerthen zu können und eine gute Circulation zu veranlassen, läßt W. Küsel (D. R.-P. Nr. 20 734 vom 5. Mai 1882) den Dampf zunächst in einen oberhalb des Lösekessels angebrachten Behälter eintreten (siehe Dingl. pol. J. **249**, 164 und Chem. Ztg. 7, 307). Hier vermitteln eingehangene Siebböden seine innige Berührung mit der herabträufelnden Löseflüssigkeit, welche eine Centrifugalpumpe dem oberen Theil des Lösegefäßes entnimmt und von oben her in jenen Behälter ergießt.

Die am Grunde des Behälters sich wieder sammelnde Löselauge gelangt mit dem höheren Wärmegrad versehen von hier durch ein Rohr unter den Siebboden des Lösekessels, von wo aus sie das Salz nach oben hin durchströmt.

Bei der kräftigen Aspiration einer Centrifugalpumpe wird sich hierbei wohl viel Kieserit unterhalb des Siebbodens ansammeln.

Etwas weniger diesen Uebelstand begünstigen dürfte das Verfahren von Dupré (D. R.-P. Nr. 25 018 vom 20. März 1883). Ein Dampfstrahlapparat saugt hier unterhalb des die Salze tragenden Siebbodens die Flüssigkeit an und stößt sie unter allmälig immer höherer Erwärmung oberhalb der Salzschicht wieder aus.

Der Hauptzweck ist also auch hier eine möglichst gleichmäßige Vertheilung der Wärme, unter Vermeidung der Ueberhitzung einzelner Theile, sowie die Begünstigung einer guten Circulation, deren Strom entgegen dem vorigen Apparat von oben nach unten sich bewegt.

Die namentlich von Gebr. Körting in Hannover in vielfacher Weise hergestellten Strahlapparate würden hier wohl am besten gänzlich aus Eisen gefertigt, da zinkhaltige Bronze rasch zerstört werden dürfte.

Um noch mehr als hier die directe Berührung des Dampfes mit dem Salze und dessen Einwirkung namentlich auf den Kieserit zu vermeiden, wendet

R. Grüneberg (D. R.-P. Nr. 25 775 vom 22. März 1883) zwei getrennte Kessel oder einen durch eine Scheidewand halbirten Kessel an. Es wird dann nur der eine Kessel oder die eine Abtheilung mit Rohsalz chargirt, während die andere zur Erhitzung der Löselauge durch ein Dampfrohr dient, welches in diesem Falle auch geschlossen sein darf.

Unterhalb des die Salze tragenden Lochbodens, sowie oberhalb der Salzschicht sind beide Gefäße durch weite Rohre oder durch Oeffnungen in der Scheidewand mit einander verbunden, so daß die durch Erhitzen aufsteigende Lauge oben zum Salze hin übertreten kann, während sie von unterhalb des Lochbodens her durch weniger heiße Lauge ergänzt wird.

Die hierdurch veranlaßte, jedenfalls nicht sehr lebhafte Circulation der Lauge durch das Salz hindurch dürfte allerdings den Kieserit kaum in Bewegung bringen, dagegen möchte durch die Verlangsamung der Löseoperation und einen Mehrverbrauch an Dampf dieser Vortheil großentheils wieder aufgewogen werden.

Besondere praktische Bedeutung hat bislang keines dieser drei Patente erreicht.

Unter Löselauge versteht man das Gemenge von Abfalllaugen, welches mit oder ohne Wasser zur Extraction des Rohsalzes verwendet wird; für die Rohlösung selbst sollte, um Verwechselungen vorzubeugen, diese Bezeichnung nie gebraucht werden.

Zu den Laugen, die, so weit es angeht, mit für die Lösung zu benutzen sind, gehören in erster Reihe die Wasch- und Decklaugen des Chlorkaliums; Chlornatrium und Chlorkalium bilden vorwiegende Bestandtheile derselben, bei Hinzufügung zur Verdampflauge müßte ersteres wieder herausgekocht werden, das Chlorkalium aber durch die Zwischenform des Carnallits passiren, während es als Bestandtheil der Lösung unverändert wieder abgeschieden wird.

Das Gleiche gilt auch für die Lauge, welche durch Abspülen oder Aufkochen des Rückstandes und Durchrühren des Löseschlammes gewonnen wird.

Wurde Wasser hierzu verwendet, so enthält dieselbe eine nicht unbedeutende Menge Magnesiumsulfat, aber auch wenn mit Mutterlauge nicht lediglich abgespült, sondern aufgekocht wurde, tritt in Folge der längeren Berührung des Kieserits mit der Lauge etwas mehr Magnesiumsulfat in Lösung, als dies bei der höhergrädigen Rohlösung selbst der Fall war.

Der Verdampflauge zugefügt würde das Magnesiumsulfat zur Ursache von Verlusten an Chlorkalium werden; mit neuen Mengen Carnallit in Berührung gebracht, wird wenigstens ein Theil desselben wieder ausgefällt, wenn schon hierbei meist etwas Kaliumsulfat entsteht und bei seiner neben Chlorkalium so geringen Löslichkeit ausgefällt wird.

Vorwärmen der Löselauge. Um den Verbrauch frischen Dampfes möglichst zu beschränken, wärmt man vielfach die zur Lösung bestimmten Laugen mit abfallendem Dampf vor.

Die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, welche dies zuerst in Anwendung brachten, benutzten damals hierzu den Abdampf der Betriebsmaschine; die Arbeit in geschlossenen Gefäßen ermöglicht die Gewinnung solchen Dampfes sowohl bei der Lösung, wie auch bei der Verdampfung.

In dem zweiten als dem häufigeren Falle führt gewöhnlich ein dem Deckel aufsitzendes Rohr, welches je nach der Oberfläche der Pfanne 8 bis höchstens 20 cm lichte Weite hat, den Dampf dem betreffenden Reservoir zu und setzt sich in diesem nahe dem Boden entweder durch Vertheilung zu mehreren Rohren oder unter Form einer geschlossenen Schlange aus Kupferrohr von 7 bis 8 cm lichter Weite und geringer Wandstärke fort.

Gußeiserne Schlangenrohre haben den Nachtheil einer schlechteren Wärmeabgabe, auch sind sie in den Flanschen nur schwer dicht zu halten; schmiedeeiserne Rohre, bezüglich deren Precht die gleiche Wärmeabgabe wie für Kupferrohre beobachtet haben will, werden sehr rasch durchgefressen.

Mit besonderer Umsicht hat Precht in Neustaßfurt die Ausnutzung des Abdampfes angeordnet.

Die Vorverdampfung der Laugen geschieht dort in geschlossenen Dampfkesseln mit zwei Flammrohren bei 0,4 Atmosphäre Ueberdruck, die weitere Verdampfung in verdeckten Flammrohrpfannen bei etwa 0,1 Atmosphäre Ueberdruck.

Die Dämpfe von 0,4 Atmosphäre Ueberdruck führt für jeden der beiden Kessel ein Rohr von etwa 15 cm Durchmesser zunächst einem zwischengeschalteten Dampfsammler mit bei 0,5 Atmosphäre abblasendem Sicherheitsventil zu, dem durch geeignete Neigung auch das weiterhin condensirte Wasser zuläuft. Von hier aus leitet ein besonders gut durch Umhüllung vor Abkühlung geschütztes abschließbares Rohr von etwa 20 cm Durchmesser diese Dämpfe oberhalb der Lösekessel hin, ein zweites geht nach den Lösekesseln für künstlichen Carnallit.

Vom Scheitel des ersten Rohres aus steigt für jeden Lösekessel ein heberartig abwärts gebogenes Rohr von Schmiedeeisen von 7 bis 8 cm lichter Weite zu dessen Deckel herab, mit dem es fest verbunden ist und oberhalb desselben es durch einen Hahn geöffnet oder geschlossen werden kann. Hier dient dieser Dampf zum ersten stärkeren Erhitzen (Vorkochen) der vorher jedoch bereits vorgewärmten Löselauge. Dieses Vorwärmen geschieht mittelst des von der zweiten Hälfte der Verdampfung abgehenden schwächeren Dampfes von nur 0,1 Atmosphäre Spannung in einem Röhrenvorwärmer mit Kupferrohren, wie solche bei der Gewinnung des Alkohols in Anwendung kommen und worin diese Lauge bereits auf 80° gelangt. Der Dampf von 0,4 Atmosphäre Spannung erhebt in den Lösekesseln, wo er einen weiteren freien Austritt nicht hat, die Löselauge auf ihre Siedetemperatur von 108°, dagegen die Doppelsalzlösung bei freiem Austritt auf 120°.

Man richtet sich nun so ein, daß dieser Dampfverbrauch immer möglichst gleichmäßig ist; während Carnallitdoppelsalz gelöst wird, läßt man die Lösekessel für Rohsalz Pause machen und umgekehrt.

Das Zuführungsrohr dieses Dampfes dient dann gleicher Zeit zum Ablassen des überflüssigen Dampfes der fertigen Rohlösungen, indem es einen für gewöhnlich verschlossenen Ausgang nach einem Regenvorwärmer hat, der gleicher Zeit den am meisten eines freien Austrittes bedürfenden Abdampf der Maschine aufnimmt.

Der Regenvorwärmer besteht in einem oben offenen 3 m hohen Kasten oder Cylinder von 0,75 bis 1,0 qm Querschnitt, worin der unten eintretende Dampf beim Aufsteigen einem feinen, durch einen Brausekopf vermittelten Regen von kaltem Wasser begegnet.

Dieses läuft aus dem nach Intze'schem System construirten Hochreservoir von 600 cbm Inhalt zu und läßt bei guter Regulirung kaum noch Dampf weggehen, während gleicher Zeit vorgewärmtes Wasser für die Lösung des Doppelsalzes und schließlich für die Dampfkessel gewonnen wird.

In noch einfacherer aber weniger wirksamer Weise wurde in Douglashall abgehender Dampf verwerthet, indem derselbe eine wenig geneigte, verdeckte Rinne durchströmte, worin Löselauge ihm entgegenfloß.

Das Reservoir für die zum Lösen bestimmte Lauge wird möglichst in der Nähe der Lösekessel und über dem Niveau derselben aufgestellt, häufig auch mit einem Maßstab und Schwimmer oder einem die Höhe der Flüssigkeit anzeigenden Glasrohr versehen, so daß man mit Leichtigkeit die gewünschte Quantität der Lauge ablassen kann.

In manchen Fällen ist es auch von Nutzen, die Mutterlauge, deren Vorwärmen für die Verdampfung von gleicher Wichtigkeit ist, von den weiteren für die Lösung zu verwendenden Laugen getrennt zu halten und ihr die nachhaltigste Quelle des Abdampfes zukommen zu lassen.

Die sonstigen zum Lösen bestimmten Laugen werden dann durch anderweiten Abdampf vorgewärmt, wobei man die immer wirksamste Ausnutzung durch directe Berührung in Anwendung bringen kann.

Es würde dies den Vortheil gewähren, die Mutterlauge und die sonstigen Laugen immer in gewissem Verhältniß gemischt anwenden zu können.

Das Gemenge dieser Laugen mit erster Mutterlauge, wie es gewöhnlich als Löselauge verwandt wird, wiegt bei Lufttemperatur etwa 31 bis 32° B. (1,268 bis 1,279 spec. Gew.); für die gewöhnliche Arbeit verdünnt man dasselbe jedoch auf etwa 30° B. (1,257 spec. Gew.), was also in dem vorgeschilderten Falle durch Vorwärmen mit Dampf zu Stande kam. Nur für besonders hochgrädige Waare wendet man die Löselauge unverdünnt an.

Für die Herstellung der Rohlösung wird dann einer der vorbeschriebenen Lösekessel zur reichlichen Hälfte mit dem Laugengemenge angefüllt, mit dem Eintragen des Rohsalzes aber erst begonnen, nachdem durch Zulassen directen Dampfes von etwa 4 Atmosphären Spannung die Flüssigkeit bis zum Kochen gebracht war.

Es bietet dies den Vortheil, daß die mit der Auflösung des Carnallits verbundene Temperaturerniedrigung durch den zudringenden Dampf sofort wieder compensirt wird, daß ferner durch das specifische Gewicht der Löselauge erleichtert, die Schichtung des Rohsalzes mehr locker, die gleichmäßige Circulation des Dampfes begünstigend sein und endlich der Carnallit, dank seines geringeren specifischen Gewichtes, mehr nach oben streben wird, wo er am wenigsten der lösenden Einwirkung entgehen kann.

Uebergießen des vorher eingetragenen Carnallits mit der kochenden Lauge würde deren Temperatur zu sehr herabsinken lassen und so eine längere Erhitzung nöthig machen, bis wieder der Kochpunkt erreicht wäre; auch könnten sich hierbei, wenn Carnallit in gröberen Stücken verwendet wurde, leichter Dampfstraßen bilden, die eine regelmäßige Circulation behindern, wogegen eine dem Dampfüber-

schuß angemessene Regulirung des Eintragens die Zeitdauer der Operation am ehesten zu kürzen vermag.

Nur wenn keine Laugen vorhanden sind, wie bei dem Inbetriebsetzen einer neuen Fabrik, wird es richtiger sein, den Carnallit zuerst einzutragen und dann gleich kochendes Wasser aufzugeben oder den gesammten Carnallit sehr rasch hintereinander in das kochende Wasser einzugeben.

Je reicher die Löselauge bereits an Chlormagnesium ist, desto weniger vermag sie Carnallit zu lösen.

Früher, als statt der Mutterlauge oder doch neben dieser hauptsächlich Wasser zur Lösung genommen wurde, betrug die aufgewandte Menge Rohsalz zwischen 750 und 850 kg pro Cubikmeter des Löseraumes; gegenwärtig beläuft sich dieselbe wohl nur ausnahmsweise auf mehr als 700 kg, meist bleibt sie aber zwischen 500 und 600 kg [1]).

Fig. 34.

Die Möglichkeit, in einer Operation ein viel höheres Quantum Rohsalz bewältigen zu können, entschied bei der früher vorwiegenden Nachfrage nach niedergrädigem Chlorkalium zu Gunsten jener Methode; Mutterlauge wurde damals nur ausnahmsweise oder nur von solchen Fabriken angewandt, welche ausschließlich hochgrädiges Chlorkalium darzustellen wünschten.

Bei der in neuerer Zeit vorwiegenden Nachfrage nach höhergrädigem Chlorkalium gestaltet sich jedoch jene scheinbare Schwäche der heutigen Methode zum Vortheil, da mit der Zunahme an Chlormagnesium auch die Löslichkeit für Chlornatrium und Magnesiumsulfat bedeutend abnimmt und in Folge dessen ein günstigeres relatives Verhältniß dieser Salze zum Chlorkalium eintritt.

Die Bestimmung der Rohsalzmenge geschah bei der Arbeit in offenen Lösekesseln und geschieht auch jetzt nur annähernd dem Gewichte nach, vielmehr wurde in die immer auf Kochtemperatur erhaltene Rohlösung so lange Rohsalz eingeworfen, bis die Flüssigkeit nahezu den gewünschten Dichtegrad zeigte.

Unter weiterem Kochen rührte man nun mittelst eines eisernen Stabes, dessen Ende mit einer runden Blechscheibe versehen war (siehe Fig. 34, Maßstab 2 cm gleich 1 m), noch eine Zeit lang um; stieg hierbei die Dichte nicht von selbst noch genügend, so wurden successive kleine Mengen Rohsalz bis zur Erreichung des Zieles nachgegeben.

Kochend, also bei 118 bis 119°, ausgeschöpft und im trüben Zustande gewogen, sättigte man damals die Lösung auf 32,5 bis 34,5° B. (1,284 bis 1,307 spec. Gew.).

---

[1]) Nach Stromeyer (Dingl. pol. J. 181, 376) wurden für einen Theil Carnallitrohsalz drei Viertheile Wasser, nach Becker (Dingl. pol. J. 203, 194) rund ½ Thl. Wasser zur Lösung verwandt. Nach der vorher gegebenen Zusammensetzung des Rohsalzes berechnet sich sein spec. Gew. auf 1,837, demnach würde also im ersten Falle 773 kg, im zweiten 826 kg auf den Cubikmeter Löseraum gekommen sein und in der Staßfurter chemischen Fabrik verwendete ich 833 kg.

Gegenwärtig werden in der Harburg-Staßfurter chemischen Fabrik 700 kg, in Neustaßfurt aber nur 540 kg pro Cubikmeter eingegeben.

Höher als zu diesem Grade zu lösen fand man nicht empfehlenswerth, da bei zu hohem Lösen die Erschöpfung des Rohsalzes mangelhaft blieb, außerdem auch das Chlorkalium nicht in den schön ausgebildeten, großen und harten Würfelchen herauskrystallisirte, die durch ihre lockere Beschaffenheit gut abtropfen und sich leicht waschen lassen, sondern mehr unter Form eines feinkörnigen, durch öftere Verunreinigung mit Carnallit schlammig sich zusammensetzenden Salzes, welches schlecht abtropfte und sich beim Waschen in viel höherem Grade wieder löste.

Diese Uebelstände sollen bei der gegenwärtigen Fabrikationsmethode, wobei unter Anwendung von Mutterlauge die Rohlösung meist auf 35 bis 37° B. (1,313 bis 1,337 spec. Gew.) gebracht wird, durch das nachträgliche Verdünnen mit Wasser vermieden werden.

Gleicher Zeit soll aber die während der ersten Abkühlung sogar vorwiegende Abscheidung des Chlornatriums etwas beschränkt und das bei chlormagnesiumreicher Lauge früher beginnende Auskrystallisiren des Chlorkaliums ein wenig zurückverlegt werden, um der Flüssigkeit für ihr genügendes Absetzen Zeit zu lassen. Ohne diese Verdünnung würde mehr Chlorkalium mit in den Schlamm übergehen und gegen Ende der Abkühlung dem auskrystallisirten Chlorkalium sich Carnallit beimengen, welcher bei seiner Zersetzung im Deckbottich schlammiges Chlorkalium abscheidet.

Soll hochgrädiges Chlorkalium dargestellt werden, so kommt die Löselauge immer in unverdünntem Zustande in Anwendung und die Lösung wird bis zu 37 und selbst 38° B. (1,337 bis 1,349 spec. Gew.) gesättigt, dagegen aber hinterher um so mehr mit Wasser verdünnt und zwar gewöhnlich bis auf 32 oder 33° B. (1,279 oder 1,29 spec. Gew.).

Handelt es sich jedoch nur um die Darstellung eines Chlorkaliums von etwa 85 Proc. Reingehalt, so wird meist die Löselauge noch bis auf 30° B. (1,257 spec. Gew.) mit Wasser versetzt und die auf 35 bis 36° B. (1,313 bis 1,325 spec. Gew.) gebrachte Lösung mit Wasser nur bis auf 33 oder 34° B. (1,29 oder 1,3 spec. Gew.) verdünnt.

In beiden Fällen beziehen sich diese Grade auf Wägungen in trübem und heißem Zustande, wobei der Kochpunkt der Lösung jetzt etwa zu 119 bis 120° anzunehmen ist.

B. Bernhardi (D. R.-P. Nr. 12 498 vom 13. April 1880) empfahl an Stelle des Wassers zu dieser Verdünnung die specifisch leichten Laugen, welche bei der Darstellung von Schoenit aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat oder von Kaliumsulfat aus Chlorkalium und Schoenit resultiren und deren Gehalt an Kaliumsulfat hierbei direct als Chlorkalium zur Abscheidung gelangen sollte; ließ dieses Patent jedoch wieder fallen.

Unter den gegenwärtigen Verhältnissen, wo die Fabrikanten nur eine beschränkte Quantität Rohsalz zugetheilt erhalten, würde dies allerdings eine günstige Verwerthung jener nicht gut mit Vortheil zu verarbeitenden Abfalllaugen bieten, jedoch geht diese Umsetzung keineswegs so glatt vor sich und das der Art gewonnene Chlorkalium könnte leicht einen nicht unbedeutenden Gehalt an Kaliumsulfat aufweisen.

Eher ließe sich halb Wasser und halb chlormagnesiumarme Decklauge oder die schwache Lauge vom Abspritzen des Löserückstandes mit Wasser zu dieser Verdünnung verwenden, weil hierdurch die Abscheidung des Carnallits ebenfalls verhindert, bereits vorhandenes Chlorkalium aber durch eine entsprechende Mehrausscheidung desselben bezahlt gemacht würde.

Die Dauer einer Löseoperation darf bei geschlossenen Kesseln von Beginn des Salzeintragens an $^1/_2$ Stunde möglichst nicht überschreiten, während man früher bei offenen Kesseln dies Ziel unter 40 bis 45 Minuten nicht erreichte, häufig aber noch längere Zeit dafür nöthig hatte.

Die zwar offenen aber kleinen Lösekessel des Aschersleben Werkes nehmen ebenfalls nur $^1/_2$ Stunde für die Fertigstellung einer Lösung in Anspruch.

Ein Hauptvortheil der geschlossenen Kessel besteht eben darin, daß sie besser den Dampf zusammenhalten, so also rascher durch den gesammten Inhalt eine gleichmäßige Temperatur herbeiführen, welche die vollständige Zersetzung des Carnallits begünstigt.

Hiermit in Zusammenhang steht eine Ersparniß an Dampf, von welchem bei den offenen Kesseln meist ein Ueberschuß angewandt und in die Luft gelassen wurde, der nebenbei auch noch durch Begünstigung der Lösung des Kieserits schädlich auf das Resultat einwirkte.

Bei den geschlossenen Kesseln sieht sich der Arbeiter gezwungen, den Dampf rechtzeitig abzustellen, weil eine übermäßige Steigerung des Druckes die Flüssigkeit in der als Anhang der Salzschurre dienenden Röhre in die Höhe treiben und selbst zum Ueberlaufen bringen könnte.

Die beste Controle bietet das dem Deckel aufgeschraubte Manometer, welches erst nach der Zersetzung des Carnallits eine merkliche Steigerung anzeigt, weil bis dahin die mit der Zersetzung verbundene Temperaturerniedrigung dem Zustandekommen des Druckes entgegenarbeitet.

Guter trockener Dampf vermag daher am meisten zur Beschleunigung der Operation beizutragen, da er bei genügender Spannung auch eine lebhafte Circulation hervorruft, während schwacher nasser Dampf bei offenen Kesseln nicht einmal mit Sicherheit das Ende der Operation erkennen ließ, indem die Zunahme an Graden durch die starke Condensation von Wasser verdeckt wurde.

Bei Anwendung überstarken Druckes, sowie bei einer durch mangelhaften Dampf übermäßig hinausgezogenen Zeitdauer der Operation in offenen Kesseln, kann man in dem an der Oberfläche sich bildenden Salzhäutchen gegen Ende des Vorganges das Auftreten des Kaliummagnesiumsulfats nachweisen.

Diese sehr gegründete Beobachtung wurde zur Veranlassung, warum Hugo in Schmidtmannshall nur kleine offene Lösekessel adoptirte, die eine Ueberhitzung am besten vermeiden lassen und es dürfte dies hier auch um so mehr am Platze sein, da ich vermuthe, daß bei der dortigen horizontalen Lage der Salzschichten eine vollkommene Trennung des übergelagerten Schoenits vom Carnallit nicht immer zu erreichen sein mag.

Die Größe der Lösekessel anbetreffend ist es des gleichmäßigen Dampfverbrauchs halber praktischer, mehrere Kessel von mittleren Dimensionen anzuwenden, als etwa nur zwei von so großen Dimensionen, daß sie eine Zeit des Tags über

still stehen müßten, es sei denn, daß man in den Pausen des Lösens für den Dampf genügend anderweite Verwendung hätte.

Um den Eintritt von Magnesiumsulfat in die Lösung zu verhindern, läßt **Korndorff** (D. R.-P. Nr. 18 845 vom 26. November 1881) beim Lösen der Rohsalze Chlorcalcium oder chlorcalciumhaltiges Wasser zusetzen.

Wo letzteres, wie bei der Darstellung der Magnesia aus Chlormagnesium, als Abfallproduct gewonnen wird, könnte es nützlich werden, besser wird es aber immer noch sein, durch ein geeignetes Verhältniß des Chlormagnesiums und eine gute Lösevorrichtung den Kieserit überhaupt nicht löslich werden zu lassen.

Sind einmal die Bedingungen für die Lösung des Kieserits günstig, so wird die Fällung der Schwefelsäure des Magnesiumsulfats als Gyps nicht verhindern, daß sich immer neue Quantitäten Kieserit lösen; bei hinreichendem Chlorcalcium wird also mindestens die Quantität des Schlammes bedeutend vermehrt werden.

Eher würde es zu empfehlen sein, statt des Wassers zum Verdünnen der Lösung eine entsprechende Lösung von Chlorcalcium zu verwenden, um in diesem Zeitraume das trotz aller Vorsicht in Lösung gegangene Magnesiumsulfat auszufällen; freilich wird der gebildete voluminöse Gyps nicht nur die Menge des Schlammes erhöhen, sondern sich auch leicht mit in das fertige Product verschleppen, wie dies schon bei einem stärkeren Gehalt des Rohsalzes an Tachhydrit als Uebelstand aufzutreten scheint.

Trennung der Lösung vom Rückstande und Schlamm. Die fertige Rohlösung bedarf nun zunächst einer Reinigung durch Klären (blank werden), bevor sie in die Krystallisirgefäße abgezogen werden kann.

Früher suchte man dies vielfach gleich im Lösekessel selbst zu bewerkstelligen, indem man den Lochboden mit Jutegewebe überdeckte, welches ringsum in die Fugen eingedrückt war; da aber trotzdem theils mechanisch, theils durch Fällung während der weiteren Sättigung Schlamm und Salz unter den Lochboden gelangten, so lief auch nach längerem Absetzen ein gewisser Antheil der Lösung trübe ab, der in den Schlammkasten gelassen werden mußte.

Gegenwärtig wird der Lochboden mit Oeffnungen von 0,5 cm Durchmesser nicht mehr mit einem Gewebe überdeckt und man läßt allgemein die fertige Lösung gleich trübe in ein zwischengeschaltetes Gefäß mit Senkheber ablaufen, worin sie eine bis zwei Stunden absitzen muß.

Durch Mitführen des feinen Schlammes geht die Trennung der Lösung von dem Rückstande sehr vollständig vor sich.

Der hinterbliebene **Löserückstand** wurde früher allgemein noch einmal, hier und da auch zweimal mit Wasser aufgekocht, um demselben die bei Anwendung von Rohsalz in Stücken von über Faustgröße noch anhaftenden, meist nicht unbedeutenden Antheile von Carnallit zu entziehen.

Eine der Art gewonnene **Aufkochlauge**, die bei etwa 80° C. gewogen 31° B. (1,268 spec. Gew.) hatte, bestand aus:

Chlorkalium	6,05 Proc.
Chlornatrium	14,25 „
Chlormagnesium	8,70 „
Magnesiumsulfat	5,50 „
Wasser	65,50 „
	100,00 Proc.

1 cbm derselben enthielt also 76,7 kg Chlorkalium. Eine andere Aufkochlauge enthielt 5,30 Proc. Chlorkalium und daneben 4,60 Proc. Magnesiumsulfat, in beiden Fällen also eine sehr hohe Proportion des letzteren, welche bei der weiteren Verarbeitung dieser Laugen von Nachtheil sein mußte, namentlich wenn dieselben, was am meisten zu verwerfen, bei der Verdampfung der Mutterlauge zugefügt wurden.

Bei der gegenwärtig allgemein angewandten, stärkeren Zerkleinerung des Rohsalzes, sowie der besseren Disposition der Lösekessel und der höheren Proportion des Lösungsmittels ist man dahin gekommen, sofort sämmtlichen Carnallit zu zerlegen; dabei ist das Ablaufen der Lösung ein vollständigeres, so daß der früher meist 5 bis 7 Proc. Chlorkalium zurückhaltende Löserückstand gegenwärtig sofort nur noch 3 bis 5 Proc. davon aufweist.

Einzelne Fabriken sehen daher von jeder weiteren Behandlung des Rückstandes ab, andere spülen denselben zur Gewinnung des ihm noch anhängenden Laugenrestes mit Wasser oder erwärmter Mutterlauge und hinterher etwas Wasser ab; die meisten aber kochen ihn noch einmal mit Mutterlauge auf, von der man nur soviel zufügt, daß der Rückstand eben überdeckt wird.

Je nach der größeren oder geringeren Sorgfalt dieser Behandlungsweise ist es möglich, den Löserückstand auf 1 bis $1\frac{1}{2}$ Proc. Rückhalt an Chlorkalium zu bringen, jedoch genügt den meisten Fabriken eine Erschöpfung bis auf 2 oder 3 Proc. desselben.

Die beim Aufkochen des Rückstandes nach der Trennung von mitgebrachtem Schlamme resultirende Lauge wird öfters noch zum Extrahiren des Klärschlammes verwandt; von diesem wiederum getrennt läßt man sie in einem besonders dafür bestimmten Bassin auskrystallisiren, worauf die restirende Mutterlauge für eine folgende Rohlösung in Anwendung kommt.

Das beim Erkalten der Aufkochlauge auskrystallisirende Salz enthält nur 40 bis 50 Proc. Chlorkalium und daneben oft 5 bis 7 Proc. Magnesiumsulfat, so daß es entweder durch Umkrystallisiren aus kochend gesättigter wässeriger Lösung auf hochgrädiges Chlorkalium verarbeitet werden muß, oder wie dies häufig geschieht, durch Calciniren als Düngesalz verwerthet wird.

Der Löserückstand selbst wird, wie früher gesagt, durch Hochbahnen zu hohen Halden (Rückstandshalden oder Rückstandsberge) aufgeschüttet, um großentheils als Material für die Glaubersalzfabrikation zu dienen[1]) oder die

[1]) In Folge der S. 82 erwähnten neuen Verordnung des Berggesetzes benutzen die mit Fabriken versehenen Salzwerke ihren Löserückstand zum Ausfüllen der abgebauten Oerter, woselbst er sehr rasch zur steinharten Masse erstarrt. Auch der in Westeregeln mit Hülfe einer Drahtseilbahn angesammelte, etwa 20 m hohe Rückstandsberg, ist bestimmt, auf diesem Wege wieder zu verschwinden.

mit ihrem Raum beschränkten Fabriken entledigen sich desselben durch Wegwaschen mit Wasser, wobei sie jedoch gezwungen sind, den Kieserit und die unlöslichen Theile zurückzuhalten, da es nur gestattet ist, klare Laugen in die Flußläufe zu lassen.

Weiteres hierüber bei der Gewinnung des Kieserits und des Glaubersalzes.

In calcinirtem und gemahlenem Zustande hat derselbe auch zum Einstreuen in die Ställe als sogenanntes Einstreusalz (siehe unter Kalidünger), sowie als Zusatz bei der Fabrikation ordinären Glases (siehe S. 304) Verwendung gefunden.

Das verarbeitete Rohsalz ergiebt etwa 26 bis 30 Proc. seines Gewichtes an nassem Löserückstand und dessen ungefähre Zusammensetzung ist aus nachfolgenden drei Analysen zu ersehen, von denen die erste aus der früheren Fabrikation, die beiden anderen von der gegenwärtigen Fabrikation, aus zwei verschiedenen Fabriken herstammen:

Procentische Zusammensetzung des trockenen Löserückstandes.

	1.	2.	3.
Chlorkalium	5,25 Proc.	3,0 Proc.	2,2 Proc.
Chlornatrium	47,00 „	45,0 „	54,8 „
Chlormagnesium	3,85 „	2,0 „	2,5 „
Magnesiumsulfat	29,25 „	38,0 „	22,9 „
Calciumsulfat	2,15 „	0,7 „	1,8 „
Unlösliche Theile	6,00 „	5,3 „	5,0 „
Gebundenes Wasser	6,50 „	6,0 „	10,8 „
	100,00 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Das lösliche Calciumsulfat findet sich in der Form von Gyps im Rückstande, aber auch die unlöslichen Theile bestehen vorwaltend aus Calciumsulfat unter der Form von Anhydrit, daneben ist etwas Thon, Boracit, Sand u. s. w. vorhanden.

Zum Trennen des Klärschlammes hat man gegenwärtig meist zwei Absetzkästen über einander, dabei einen kleineren, welchen die Lösung nur durchläuft, um hier mitgerissene Steinsalzstückchen, Anhydrit und den schwereren Antheil des Kieserits zurückzulassen.

In Neustaßfurt, wo die Lösekessel einen nutzbaren Raum von 10 cbm haben, ist dieser Kasten 2 m breit und lang und 70 cm tief. Um den Rückhalt der schweren Theile noch mehr zu begünstigen, ist $^1/_3$ des Raumes durch eine eingeschobene, als Ueberlauf dienende Wand abgetrennt, aus welcher nochmals ein Stück von 30 cm Breite herausgeschnitten und durch ein wegnehmbares Lochblech ersetzt ist.

Die eigentlichen Klärkästen, welchen die trübe Lösung durch eine gemeinschaftliche breite Rinne zugeführt wird, sind geräumig genug, um nicht nur die 65 bis 75 Proc. des Löseraumes betragende Lösung, sondern auch noch das zum Verdünnen nöthige heiße Wasser aufzunehmen.

Um der Lösung längere Zeit zum Absetzen zu gewähren, ohne eine zu starke Abkühlung eintreten zu lassen, hat man in Neustaßfurt diese Kästen nach allen

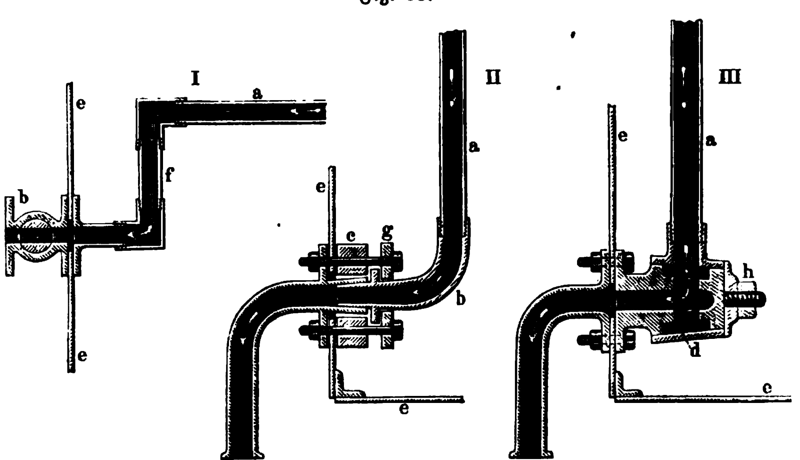
Seiten mit Stroh und Holz umkleidet, eine Maßregel, welche bei dem hohen Gehalt an feinem Thon und Tachhydrit des zur Zeit dort abgebauten Rohsalzes sehr zweckmäßig erscheint.

Im Aschersleben Werk gelangt die Lösung zunächst in den eigentlichen Absatzkasten und unterhalb desselben befindet sich ein relativ kleiner Kasten zur Aufnahme des nach dem Ablassen der klaren Lauge hinterbliebenen Schlammes, welcher für 10 000 kg des dortigen Rohsalzes nur etwa $^1/_2$ cbm ausmacht.

Der Löseschlamm wurde hier zur besseren Erschöpfung noch mit heißem Wasser oder vorgewärmter Löselauge durchgerührt.

Die Trennung der klaren Rohlösung geschieht, wie bereits gesagt, mittelst des sogenannten Senkhebers. Fig. 35 I. bis III. zeigt im Maßstabe von 1 mm gleich 2 cm drei Arten derselben, von welchen die mit II. bezeichnete in

Fig. 35.



Staßfurt gewöhnlich angewandt und von der dortigen Maschinenfabrik und Eisengießerei von G. Sauerbrey fabricirt wird.

Die Darstellung, bei welcher es mehr auf Deutlichkeit als auf genaues Einhalten der Dimensionen abgesehen ist, läßt die einzelnen Theile im Durchschnitt erkennen, wobei *a* in Verkürzung das bewegliche Senkrohr und *e* die Kastenwand darstellt.

Bei I., den ich in Frankreich viel angewandt habe, vermitteln die Schraubengewinde des in die beiden Kniestücke eingreifenden Zwischenstückes *f* die Beweglichkeit, da hierbei jedoch ein Einsickern von Flüssigkeit stattfinden kann, bildet der außerhalb angebrachte Hahn *b* einen weiteren Abschluß. Statt der Kniestücke sind auch Krümmer verwendbar.

Bei II. ist das bogenförmige Zwischenstück *b* des Senkrohres *a* mit seinem Ende in das durch die Wandung hindurchgreifende Ausflußrohr eingeschliffen und wird durch den Flansch *g*, der aus zwei Hälften besteht, und das massive Zwischenstück *c* in seiner Lage, aber doch beweglich, erhalten.

Bei III., den ich in Süddeutschland im Gebrauch fand, ist ähnlich wie bei einem Hahn ein Küken in eine Hülse eingeschliffen, welche das Senkrohr aufnimmt und durch einen flachen Ring *h* mit Schraube am Küken drehbar festgehalten wird. Das Küken hat in seiner Peripherie ringsum laufend eine rinnenförmige Vertiefung, welche den Zutritt der Flüssigkeit aus dem Senkrohr nach dem Inneren desselben in jeder Stellung ermöglicht.

Der durch das Klären zu trennende Löseschlamm besteht hauptsächlich aus schlammig aufgeweichtem Kieserit, der von geringeren Mengen von Anhydrit, Thon, Boracit, Gyps und in feiner Form aus der Flüssigkeit niedergeschlagenen Salzen, namentlich Kochsalz, begleitet ist.

Der gröbere Antheil dieser Stoffe bleibt bereits in dem von der Lösung nur durchlaufenen Zwischenkasten zurück und wird als Kieseritschlamm bezeichnet. Der leichtere Theil gelangt mit in den eigentlichen Absatzkasten, in welchem er noch durch in Folge der Abkühlung ausfallende Salze, besonders Kochsalz, vermehrt wird.

Um den nicht unbedeutenden Rückhalt desselben an Chlorkalium zu gewinnen, hat man verschiedene Wege eingeschlagen.

Der früher häufig befolgte bestand darin, daß man diesen Schlamm mit der vom Auskochen des Löserückstandes herrührenden noch heißen, aber ihrerseits vorher vom mitgeführten Schlamm befreiten Lauge durchrührte, wodurch man ihm noch einen guten Theil des Chlorkaliums entzog; vollständiger gelang dies durch Wasser, jedoch geht dabei etwas mehr Magnesiumsulfat in Lösung und da für die Rohlösung nur ein beschränktes Quantum derartiger Lauge anzubringen ist, muß dieselbe verdampft werden.

Fabriken, die nebenher Kalidünger fabricirten, ließen den Schlamm auch wohl einfach erkalten, wobei der größte Theil des Chlorkaliums auskrystallisirte.

Hier wie bei der vorhergehenden Behandlung war es aber schon des Transportes halber von Nutzen, die von demselben noch eingeschlossene Lauge möglichst zu trennen. Dies geschah in einzelnen Fabriken durch Aufbringen des Schlammes auf Abtropfbühnen. Besser erreichte man diesen Zweck durch sogenannte Nutschapparate, welche durch Wirkung einer Luftpumpe die flüssigen Theile absaugen.

Die ersten Nutschapparate scheinen in der Fabrik von Zimmer & Co. durch Lehmann angewendet worden zu sein.

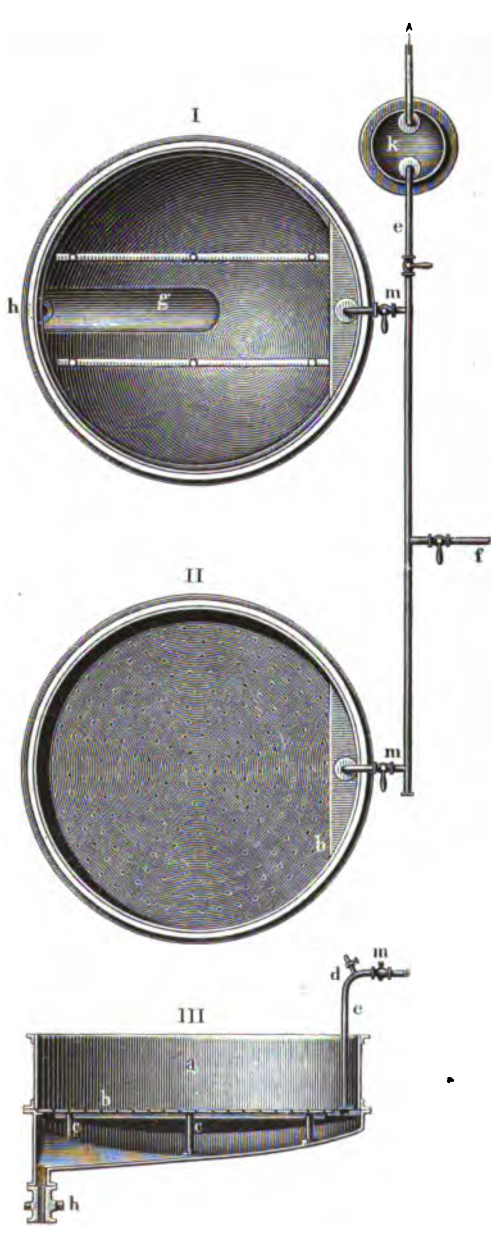
Die Fig. 36 I bis III (a. f. S.) bringen im Maßstabe von 2 cm = 1 m eine Modification derselben, die Schultze bei Einrichtung der Fabrik von Nette, Faulwasser & Co. ausführen ließ.

Der verticale Querschnitt III zeigt in der halben Höhe den Lochboden *b* mit seinen Trägern *c*; der Raum *a* oberhalb des Lochbodens dient als Füllraum für den Schlamm, der Raum unterhalb bildet den Saug- oder Absaugraum.

Von der Mitte ausgehend, am Rande eine tiefste Stelle bildend, findet sich an dem gußeisernen Boden eine länglich muldenförmige Vertiefung *g* zum Sammeln der Lauge, welche durch den mit Ablaßhahn versehenen Stutzen *h* entleert werden kann.

Das Rohr *e*, welches unterhalb des Doppelbodens mündet, steht, wie bei I und II zu sehen, in seiner Fortsetzung zunächst mit einem zwischengeschalteten Uebersteigegefäß *k* und weiterhin mit einer Vacuumluftpumpe in Verbindung, welche einen luftverdünnten Raum unterhalb des im Füllraume befindlichen Schlammes herstellt.

Fig. 36.



Die Grundrißzeichnung verdeutlicht die Zusammenkuppelung der beiden Nutschapparate, deren mit I bezeichneter besonders die muldenförmige Vertiefung *g* mit dem Ablaßstutzen, sowie die rohrförmigen Stützen *c* für den Doppelboden erkennen läßt, von welchen je drei durch ein querlaufendes Stück Winkeleisen verbunden sind.

Die Dampfleitung *f* dient dazu, um einer Verstopfung der Rohre oder des über dem in II sichtbaren Lochboden *b* ausgebreiteten Jutegewebes, durch Krystallisation der Lauge, vorzubeugen oder abzuhelfen.

Durch eine Rinne wird dem Füllraum der Schlamm zugeleitet und unter alleinigem Oeffnen des nach der Luftpumpe führenden Wegs, die Lauge durch den Doppelboden und das filtrirende Sackzeug hindurchgesaugt.

Findet sich eine gewisse Menge Lauge herabgesogen, so läßt man nach dem Schluß des Hahnes *m* durch den kleinen Lufthahn *d* Luft eintreten und entleert die

Lauge durch den Stutzen *h*. — Das Abnutschen wird dann wieder fortgesetzt, bis sich ganz feine Risse in der Oberfläche des dick gewordenen Breies zeigen; dann wird derselbe nach vorherigem Einlassen von Luft mittelst der Schaufel vorsichtig ausgestochen, ohne dabei das Jutegewebe zu verletzen.

Bei Vorster & Grüneberg dienten in den Boden vertiefte viereckige eiserne Kästen zu diesem Gebrauche.

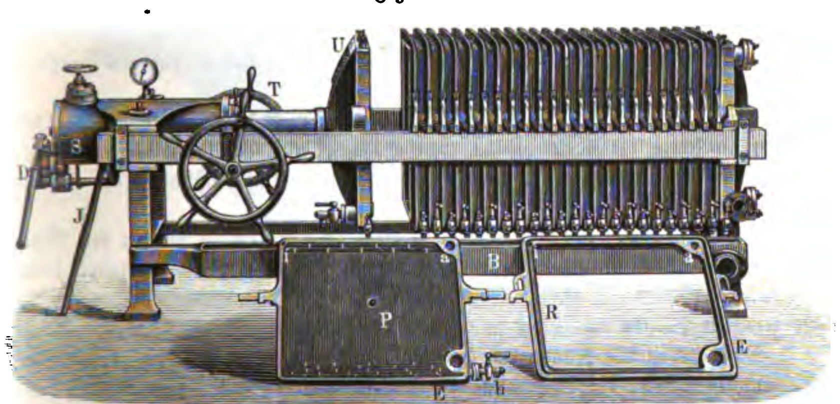
Das Jutegewebe war einem genau in den Kasten hineinpassenden Holzrahmen aufgenagelt, welcher sich auf einen den Saugraum abschließenden Lattenboden auflegte und zum Schutze des Filtergewebes noch von Lochblech überdeckt war.

Der abgenutschte Schlamm wurde dann gewöhnlich in daneben befindliche gemauerte Sammelbehälter übergeworfen, um nach dem Ansammeln einer größeren Quantität hinter einander weg calcinirt zu werden.

Der von der Aufkochlauge herrührende Schlammabsatz wurde ohne derartige Behandlung direct dem Rückstandshaufen zugeführt.

Am promptesten gelingt die Trennung des Schlammes von der durch ihn noch zurückgehaltenen Lauge durch die sogenannten Filterpressen, von welchen man in Staßfurt den von Schütz & Hertel in Wurzen construirten den Vorzug giebt. Siehe Fig. 37, Maßstab 3 cm = 1 m.

Fig. 37.



Die Filterpressen bestehen aus einer Anzahl Kammern, hier gewöhnlich 24, die durch die hohlen, leeren Rahmen *R* gebildet werden und zwischen denen die gerieften vollen Platten *P*, welche mit kräftigen Tüchern aus ordinärem Drell oder Jutestoff überhangen werden, den Abschluß bilden.

Diese Pressen werden durch die in Chlorkaliumfabriken auch sonst allgemein gebräuchlichen horizontalen oder verticalen Plungerpumpen mit Riemenbetrieb construirt für 6 bis 8 Atmosphären Druck bedient, nachdem sie vorher öfters durch den natürlichen Fall in Folge höheren Standes des Schlammabsatzgefäßes gefüllt waren.

In anderen Industriezweigen verwendet man hierzu auch Montejus, von welchen die mit comprimirter Luft arbeitenden vorzuziehen sind.

Für die Chlorkaliumindustrie hat man anfänglich diese Pressen auch aus Holz angeschafft, bei Wüstenhagen & Cie. sah ich eine solche, die sich recht gut gehalten hatte, später hat man jedoch den eisernen den Vorzug gegeben.

Nach dem Schließen der Presse bilden die Höhlungen E, a und i (siehe Fig. 37) Röhren, von denen E für die Einführung des Schlammes, a für die Zuführung der Auslaugeflüssigkeit und i für die Abführung der Luft dient und von welchen durch feine seitliche Oeffnungen E mit dem Inneren der Kammern, a und i mit der Riefung der Platten P communiciren.

Die an den Platten P befindlichen Hähne h haben den Zweck, die filtrirte Lauge in die Sammelrinne B zu ergießen.

Der Verschluß der Presse geschieht zunächst durch das Handrad T, welches in Verbindung mit einer Zahnstange das bewegliche Kopfstück U andrückt, weiterhin aber bei diesem Modell noch durch den hydraulischen Patentverschluß S, der bei den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall mittelst der kleinen Handpumpe D betrieben wird, wobei der Eisenstab J gegen Ende der Operation als Verlängerung des Druckhebels dient.

In den meisten Fabriken ist ein am Ende befindliches Handrad gleicher Zeit als Spindelnabe ausgebildet, so daß das letzte Andrücken oder das erste Abziehen der Spindel mit dem losen Kopfstück hier mittelst eines in die Nabe eingesteckten längeren Hebels geschieht, was für die dort allgemein angewandten Dimensionen der Pressen vollkommen genügt. Nur eine Staßfurter Fabrik hat ein größeres Modell mit hydraulischem Patentverschluß.

Die innere Disposition sowie der Mechanismus der nachträglichen Aussüßung, welchem die obige Firma ebenfalls besondere Beachtung geschenkt hat, wird durch die Fig. 38, welche einen Horizontalschnitt im Maßstabe 5 cm = 1 m darstellt, erläutert.

Die Einführung des Schlammes in die Kammern erfolgt hier in der Mitte durch den Hahn H und das Rohr E, die nachträgliche Auslaugung aber durch das Ventil V und das Rohr a; R bezeichnet die Schlammkammern, P und P_1 die gerieften Platten und k die zwischen beiden eingeklemmten Preßtücher.

Nachdem in den Kammern, die nur feine Canälchen für den Zutritt des Schlammes haben, die Trennung desselben in hinterbliebene, feste Kuchen und durch die Abflußhähne h und h_1 entwichene, klare Lauge erfolgt ist, wird der Schlammhahn H und die Abflußhähne geschlossen, dagegen das Regulirventil G durch das Handrad O so weit geöffnet, daß es nicht mehr durch den Stift s, sondern durch die Gegendruckfeder F gehalten wird.

Nun wird durch das Ventil V die Auslaugeflüssigkeit zugelassen, deren Richtung des Eindringens durch Pfeile angedeutet ist.

Erst nach Eintritt eines gewissen Druckes öffnet sich durch Nachgeben der Feder das Regulirventil so weit, daß es die Absüßlauge austreten läßt, die nun in das Aräometergefäß A und von hier beliebig weiter fließt. Das weitere Ablaufen kann dann auch durch die Hähne h bewerkstelligt werden, wie es hier angedeutet ist.

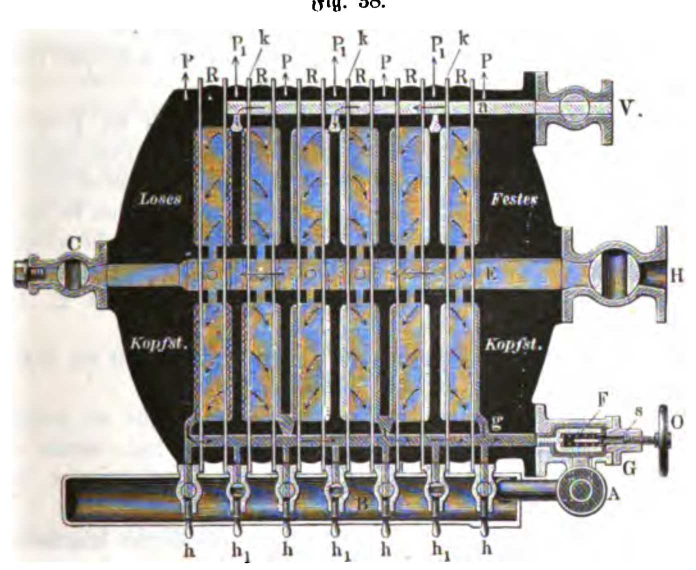
Dieser Gegendruckapparat vermeidet die Bildung von Canälen in den Kuchen oder die Erweichung derselben an Stellen, wo sie weniger hart waren; er bietet also die beste Garantie für eine gute, gleichmäßige Aussüßung, welche durch Abnahme der Grade an der in *A* eingesetzten Senkwage sich leicht controliren läßt.

In Staßfurt haben bisher die Versuche der nachträglichen Auslaugung zu keinem rechten Resultate geführt, da die dort angewandte hohe Kuchenstärke und die Löslichkeit der Salzmasse hinderlich im Wege stehen.

Wasser oder Dampf kann deshalb hier nicht zur Aussüßung in Anwendung kommen, weil beide durch Lösen der Salze Straßen bilden, auch den Kieserit nicht unberührt lassen würden.

Am geeignetsten ist hierzu eine heiße Salzlösung wie die Mutterlauge oder Aufkochlauge, welche noch Kaliumsalz aufzunehmen vermag, ohne die übrigen Salze sehr zu berühren.

Fig. 38.



Zwei Firmen haben auch Pressen für nur 45 mm Dicke der Kuchen angeschafft, die leichter durchdringbar wären, doch scheinen dieselben für andere Zwecke (Schoenitfabrikation) bestimmt zu sein und da die Anbringung der besonderen nachträglichen Aussüßung die Pressen vertheuert und die für eine Operation nöthige Zeitdauer wesentlich verlängert, hier wohl auch nie zu einer vollkommenen Erschöpfung führen würde, so ist man fast allgemein dahin gekommen, den Hauptvortheil dieser Pressen nur in einer prompten Trennung des Schlammes und der Gewinnung einer höheren Proportion an klarer, der übrigen gleichwerthiger Lauge zu suchen, obschon fast die Hälfte der Pressen besitzenden Fabriken solche mit nachträglicher Auslaugung angenommen hatte.

Die in Staßfurt gebräuchlichen Pressen von 70 cm Höhe und Breite der Kammern und 9 cm Kuchenstärke ergeben bei 24 Kammern (also 23,5 qm

filtrirender Fläche) etwa ein Kubikmeter festen Rückstand im Gewicht von 1500 kg.

Nach dem successiven Auseinanderschieben der einzelnen Platten und Rahmen drückt man die in den letzteren hinterbleibenden Kuchen heraus und kann dieselben direct in untergeschobene, niedrige Förderwagen fallen lassen.

Bei einer Leistungsfähigkeit der Schlammpumpe von 150 Liter pro Minute läßt sich eine Presse ohne Auslaugung in 24 Stunden bequem elfmal füllen und entleeren.

10 000 kg Rohsalz geben im Mittel 500 bis 700 kg Preßkuchen, doch variirt, je nach der Qualität des Rohsalzes, diese Menge oft in so hohem Maße, daß 200 kg und 1050 kg als äußerste Zahlen vorkommen.

Der Preis einer solchen Presse in Eisen ohne nachträgliche Auslaugung ist 2200 bis 2300 Mk.; mit dieser steigt er um 200 bis 400 Mk. und in etwa gleichem Verhältniß durch den hydraulischen Patentverschluß.

Die Abnutzung an Preßtüchern, die natürlich sehr von der Behandlung abhängt, belief sich in einer gut geleiteten Fabrik auf Pf. 6,25 pro 10 000 kg verarbeiteten Rohsalzes.

Gleich wechselnd wie die Menge ist auch der Gehalt der Preßkuchen an Chlorkalium, der oft am nämlichen Tage zwischen 7 und 12 Proc. variirt.

Da nun die Preßkuchen noch 20 bis 25 Proc. Lauge enthalten (der mittlere Wassergehalt derselben von 13,5 Proc. entspricht 22,5 Proc. an dieser), so ist anzunehmen, daß trotz der angewandten Mutterlauge, bei dem derzeitigen Verfahren ein hoher Procentsatz des im Schlamme enthaltenen Kaliumsalzes als Kaliummagnesiumsulfat niedergeschlagen ist, dessen Entstehen ja S. 123 erwähnt wurde.

Es giebt dies auch die Erklärung ab, warum der Kaligehalt des Schlammes nicht so leicht extrahirbar ist, wie man anfänglich hoffte.

In der Zusammensetzung des Klärschlammes tritt für die verschiedenen Fabriken öfters ein sehr auffälliger Unterschied hervor, der darin besteht, daß entweder der Kieseritgehalt die sonstigen Bestandtheile überwiegt oder aber, daß das Kochsalz der Menge nach den Hauptbestandtheil ausmacht.

Es erklärt sich das so, daß eine unter Zugabe von Wasser hergestellte Rohlösung, wie weiterhin ausführlich gezeigt werden wird, in den ersten Stadien des Erkaltens hauptsächlich Chlornatrium ausfallen läßt; wo man nun, wie dies für die Verarbeitung des Löserückstandes auf Glaubersalz wünschenswerth ist, durch ein erstes Absetzen im Lösekessel den Kieserit mehr zurückhält, dagegen durch stärkeres Erkaltenlassen beim weiteren Absetzen, absichtlich die Fällung dieses Kochsalzes begünstigt, kann letzteres dann leicht den hervorragenden Antheil des Schlammes ausmachen, wie dies bei den Analysen IV. bis VI. der Fall ist.

Die Klärschlämme I. und II. sind neueren Datums bei der Verarbeitung von Neustaßfurter Salz gewonnen und zwar bildet der Kieseritschlamm I. den beim Durchlaufen des ersten Absatzkastens hinterbliebenen, schwereren Rückstand, II. den weiteren Absatzschlamm mittelst einer Filterpresse ohne Auslaugung gewonnen. III. entstammt der älteren Fabrikation und wurde mittelst der Nutschpumpe abgesaugt.

Die drei letzten Analysen rühren von einer vergleichsweisen Verarbeitung der bezeichneten drei Rohsalzarten her, welche in der Fabrik von Fr. Müller in Leopoldshall durch Winkler (Chem. Ztg. III., 457) auf Wunsch der drei Salzwerke im Juni 1879 angestellt wurde und bei IV. 10,12 Proc., bei V. 6,2 Proc. und bei VI. 5,63 Proc. des Rohsalzes an Klärschlamm ergab. Die Wassergehalte sind bei III. bis VI. auf Trockensubstanz berechnet.

	Kieseritschlamm		Klärschlämme aus Rohsalz von			
				Neustaßfurt	Staßfurt	Leopoldshall
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Chlorkalium	3,8	9,3	12,8	15,2	16,7	15,50
Chlornatrium	12,9	8,6	15,4	42,7	46,7	50,90
Chlormagnesium	4,2	4,9	11,0	13,3	9,7	8,63
Magnesiumsulfat	56,9	45,4	47,7	9,2	10,4	8,62
Calciumsulfat	2,4	5,8	2,0	6,4	4,7	5,10
Unlösliche Theile	6,6	8,0	5,1	6,7	5,3	4,72
Magnesia	1,3	4,4	—	—	—	—
Wasser	11,9	13,6	6,0	6,5	6,5	6,53
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Krystallisiren der Rohlösung.

Bei der früheren Art des Lösens mit vorwiegendem Wasser gelangte in dem anfänglichen Stadium des Erkaltens ein Salzgemenge zum Niederschlag, welches zum größten Theil aus Kochsalz bestand und dessen Menge so bedeutend war, daß die kochend und trüb gewogene Lösung bis zum Klarwerden etwa 1,5 bis 2,5° B. (0,0173 spec. Gew.) an Gewicht verlor.

Eine Uebersicht über die beim Erkalten ausfallenden Salze gewähren Versuche, die 1863/65 hierüber in der Fabrik von A. Frank angestellt wurden und deren Ergebniß Theod. Becker später veröffentlichte (Dingl. pol. J. 203, 194 ff.).

Die dem Versuche unterworfene Rohlösung, bei I. nach alter Weise, bei II. mit Mutterlauge an Stelle von Wasser gewonnen, hatte im klaren Zustande folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Chlorkalium	9,96 Proc.	12,28 Proc.
Chlornatrium	2,48 „	4,97 „
Chlormagnesium	19,67 „	17,93 „
Magnesiumsulfat	4,26 „	2,28 „
Wasser	63,63 „	62,54 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Den Tabellen auf folgender Seite habe ich der besseren Uebersicht halber eine aus der Verrechnung der jeweilig ausgefallenen Salzmenge und deren Chlorkaliumgehalt hervorgegangene Rubrik angehangen.

Aus der ersten Tabelle ersieht man, daß bei der angegebenen Bereitung und Zusammensetzung der Rohlösung erst in dem unterhalb 50° ausgeschiedenen Salzgemenge Chlorkalium gegenüber dem Chlornatrium überwog; man ließ deshalb in der Frank'schen Fabrik früher die klar abgesetzten Laugen breite und flache Holzrinnen in längerer Strecke durchlaufen, wobei sich in diesen ein nicht unbedeutender Absatz, vorwaltend aus Chlornatrium bestehend, ansammelte.

Später kühlte man dieselben in großen, freistehenden eisernen Cylindern (Cooler) bis etwa 60°, bevor man sie in die Krystallisirgefäße abheberte.

Das hierbei im Cooler hinterbleibende Abfallsalz enthielt durch die an der Oberfläche und an den Wandungen stärkere Abkühlung, in der Praxis wasserleer berechnet, bereits 15 bis 22 Proc. Chlorkalium und sein Wassergehalt betrug im Durchschnitt 30 Proc., jedoch machte das hier nichts aus, weil die Fabrik Verwendung für derartige Salze hatte.

Die meisten übrigen Fabriken begnügten sich damals mit einer Abkühlung bis auf etwa 80° und gegenwärtig, wo durch die Anwendung der Mutterlauge zum Lösen überhaupt viel weniger Nebensalze in Lösung gehen, aber, wie die zweite Tabelle zeigt, auch die Abscheidung des Chlorkaliums viel früher beginnt, sucht man eher jede Abkühlung zu vermeiden.

Der früher so reichliche Niederschlag von Kochsalz trug wesentlich mit zur Klärung der Lösung bei, indem er die feineren Theile einhüllte und so mit zu Boden riß, was man jetzt durch ein längeres Absetzen der Lösung zu erreichen sucht.

Vergleicht man in den beiden nachstehenden Tabellen die Resultate der zwei letzten Colonnen, soweit sie auf die zwischen 100 und 10 liegenden Grade sich beziehen, so erhält man für die Wasserlösung als Summe 377,98 Thle. Chlorkalium enthalten in einem Salzgemenge, welches 8,9 Proc. der Lösung betrug; für die Mutterlaugenlösung dagegen 709,09 Thle. Chlorkalium in einem Salzgemenge, welche 10,69 Proc. der Rohlösung entsprach.

Hieraus geht wiederum übersichtlich hervor, wie viel geringer bei Mutterlaugensalzlösung die gleicher Zeit mit ausgefallene Menge Chlornatrium war und durch die zur Zeit gebräuchliche Verdünnung mit Wasser würde dieselbe noch mehr beschränkt werden, wenn dieses Wasser erst nach der Trennung vom Schlamme zugefügt würde, was jedoch nicht geschieht.

Da die Salze bei den Versuchen von Becker auf Ziegelsteinen getrocknet wurden, so entstammt der Wassergehalt dem Krystallwasser und da dieser hier

Salzniederschläge aus der ohne Mutterlauge bereiteten Rohlösung I.

Temperatur in Graden Celsius	Procentischer Gehalt des Salzgemisches an:					Salzmenge in Proc. der verwandten Rohlösung	Product aus der Salzmenge und deren Kaligehalt
	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlormagnesium	Magnesiumsulfat	Wasser		
108 bis 100	3,15	92,78	0,51	0,69	3,95	0,78	2,46
100 „ 90	1,35	94,84	0,78	0,69	2,24	0,61	0,82
90 „ 80	1,63	95,61	0,83	0,57	2,65	0,47	0,77
80 „ 70	0,86	96,64	0,58	0,43	2,25	0,50	0,43
70 „ 60	3,70	92,70	0,76	0,63	2,68	0,40	1,48
60 „ 50	25,16	70,56	0,12	0,72	3,04	0,57	14,34
50 „ 40	72,01	23,49	0,32	0,50	3,11	1,91	137,54
40 „ 30	75,75	19,07	0,87	0,42	3,76	1,16	87,87
30 „ 20	74,51	21,05	0,80	0,89	2,15	1,03	76,75
20 „ 10	25,77	8,62	1,42	29,46	34,62	2,25	57,98
10 „ 0	11,91	7,18	3,34	36,77	40,93	4,88	58,12
					In Summa	14,56	438,56

Salzausscheidung aus der mit Mutterlauge an Stelle von Wasser bereiteten Rohlösung II., welche bei 100° C. ein spec. Gew. von 1,273 = 31,5° B. hatte.

Temperatur	Procentischer Gehalt des Salzgemisches an:		Salzmenge in Proc. der Rohlösung	Product aus der Salzmenge und dem Chlorkaliumgehalte
	Chlorkalium	Wasser		
98 bis 90° C.	6,61	16,67	1,12	7,40
90 „ 80	3,45	4,19	0,38	1,31
80 „ 70	24,64	3,07	0,61	15,03
70 „ 60	76,92	4,19	1,03	79,23
60 „ 50	78,52	5,38	1,50	117,37
50 „ 40	80,40	4,75	1,46	117,38
40 „ 30	94,57	3,50	1,23	116,32
30 „ 20	68,50	2,96	2,03	139,05
20 „ 15	86,71	2,42	0,52	45,09
15 „ 10	87,54	2,97	0,81	70,91
		In Summa	10,69	709,09

zumeist dem Bittersalz angehört, so läßt derselbe auch bei der zweiten Tabelle einen Schluß auf dessen Abscheidung zu. Bei der Wasserlösung wird diese am stärksten durch eine Abkühlung, die unter 20 bis 15° herabkommt, was die Praxis in den Wintermonaten auch bethätigte; hingegen ist sie bei der Mutterlaugenlösung während der ersten Abkühlung am auffälligsten.

Die Zusammensetzung der klaren Rohlösung variirt in der nämlichen Fabrik bereits nach den verschiedenen Umständen, die bei ihrer Herstellung in Wirkung traten, noch mehr ist dies aber für die einzelnen Fabriken der Fall, weil hier noch Abweichungen in den Einzelheiten dazukommen; deshalb können derartige Analysen immer nur einen Annäherungswerth beanspruchen.

Zu der bereits vorher angegebenen Zusammensetzung zweier Rohlösungen aus der Frank'schen Fabrik folgt hier noch unter I. die Analyse einer ohne Mutterlauge bereiteten Rohlösung, die bei 105° gewogen im trüben Zustande 34° B. (1,3 spec. Gew.) zeigte, klar geworden aber 32,5° B. (1,284 spec. Gew.); unter II. eine mit Hülfe von Mutterlauge bereitete Rohlösung, welche vor ihrer Verdünnung mit Wasser bei 105° 35° B. (1,313 spec. Gew.) wog.

	I.	II.
Chlorkalium	11,08 Proc.	10,70 Proc.
Chlornatrium	5,68 „	4,20 „
Chlormagnesium	17,65 „	24,60 „
Magnesiumsulfat	2,92 „	1,50 „
Wasser	62,67 „	59,00 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.
Es enthielt 1 cbm der Lauge an Chlorkalium	142,2 kg	140,5 kg.

Da man im Allgemeinen eher noch höher als 35° B. löst, so kommt der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium auch noch unter diese Zahlen herunter und beim Verdünnen der Lösung verändert sich das Verhältniß etwas zu Ungunsten des Magnesiumsulfats.

Als Minimal- und Maximalgehalte einer großen Anzahl Rohlösungen fanden sich für:

Chlorkalium	8 bis	14 Proc.
Chlornatrium	4 „	8 „
Chlormagnesium	15 „	25 „
Magnesiumsulfat	1,5 „	5 „

Die klare Rohlösung, deren Volumen zwischen 60 und 70 Proc. des angewandten Löseraumes beträgt, wird durch eiserne Vertheilungsrinnen den Krystallisirkästen zugeleitet, die bis nahe zu ihrem Rande damit angefüllt werden.

In diesen Rinnen häuft sich mit der Zeit noch etwas chlorkaliumarmes Salz an; man nimmt dieselben daher etwas geräumig und giebt ihnen einen flachen Boden, der das Sammeln dieses Salzes mittelst einer Handschaufel erleichtert.

Die Krystallisirkästen (cristallisoir) sind geradwandige eiserne Gefäße von verschiedenem Inhalt und bald höherer, bald niederer Form.

Am meisten angewandt sind solche von 4 bis 8 cbm Inhalt, deren Länge und Breite ihre Tiefe mindestens dreimal übertrifft.

Je geräumiger und hochwandiger die Kästen sind, um so weniger Eisenblech erfordern sie zu ihrer Herstellung für einen bestimmten Rauminhalt.

So würden beispielsweise drei Kästen von je 1,5 cbm Inhalt bei 2 m Breite, 1,5 m Länge und 0,5 m Tiefe um die Hälfte mehr Blechoberfläche erfordern, als ein Kasten von 4,5 cbm Inhalt bei 2 m Länge, 2,25 m Breite und 1 m Tiefe. Dagegen wird sich dies Verhältniß schon mehr ausgleichen dadurch, daß man den ersteren Kästen eine geringere Wandstärke geben darf; weiter aber wird es geradezu zum Nachtheil umschlagen, wenn man die für die Abkühlung nöthige Zeit mit in Anschlag bringt, weil die hochwandigen Kästen etwa $^1/_3$ mehr Zeit für die Abkühlung bedürfen, demnach auch eine entsprechend größere Anzahl derselben nöthig sein würde.

Praktischer könnte es daher erscheinen zwar die Wandungen niedrig zu halten, dagegen durch Vergrößerung der Längen- und Breitendimensionen an Oberfläche zu gewinnen, welche von Anfang bis zum Ende in Wirksamkeit bleibt, während die Wandungen, nachdem sie einmal mit Salz beschlagen sind, nur noch wenig Wärme durchlassen.

Dieses Princip war in der Fabrik von Nette, Faulwasser & Cie. befolgt, wo die Kästen für die erste Krystallisation drei- bis sechsmal so breit als tief und vier- bis sechsmal so lang als breit waren.

Zudem waren dieselben auch so hoch aufgestellt, daß ein benutzbarer Raum darunter gewonnen und der Boden vollkommen der Luft ausgesetzt war.

In der That erreichte man derart die Abkühlung in der Hälfte bis $^2/_3$ der sonst dafür gebräuchlichen Zeit. Aber auch hier gelangt man bald zu einer Grenze, die nicht überschritten werden darf, weil bei zu rascher Abkühlung das Krystallkorn kleiner und weniger schön ausgebildet wird, so daß die weitere Reinigung desselben sich schlechter ausführt und größere Verluste im Gefolge hat.

Günstiger gestaltete sich dies Verhältniß bei Leisler & Townsend, wo bei etwa 60 cbm Inhalt die Wandhöhe der Kästen 1,25 m betrug; bei diesem großen Inhalt war es sogar möglich, die Oberfläche der Flüssigkeit in gelinder Bewegung zu erhalten, indem wenige Centimeter eintauchende Rührstangen von einem mit Gelenken am Gebälke aufgehangenen Gliedergestänge mechanisch hin- und hergeführt wurden.

Ohne Beeinträchtigung der Krystallform schien das Umrühren hier sogar zu einer Verbesserung der Qualität beizutragen, indem, wohl durch die Bewegung der Flüssigkeit unterstützt, ein Theil des anfänglich abgesetzten Kochsalzes wieder in Lösung gelangte.

Im Winter geht das Erkalten natürlich rascher vor sich als im Sommer, und bei zu starker Abkühlung erfolgt leicht eine Abscheidung von nadelförmigem Bittersalz, die sich gewöhnlich zuerst am oberen Rande der Kästen zeigt und das Chlorkalium verunreinigt.

Um hier eine Ausgleichung zu ermöglichen, bestehen die Wände der Krystallisirräume häufig nur aus leerem Fachwerk, das im Sommer der kühleren Nachtluft Zutritt gewährt, im Winter aber leicht durch Aussetzen mit Steinen oder Verschlagen mit Schalbrettern geschlossen werden kann.

Die Krystallisirkästen sind meist zu ebener Erde auf niedrige Mauersteinsockel hohl aufgestellt, so daß noch ein Luftzug unter dieselben gelangen kann.

Die Abkühlung der Lauge geht im Anfang sehr rasch vor sich und das dabei auskrystallisirende Salz fällt meist zu Boden, wobei es die etwa noch in der Flüssigkeit in Suspension enthaltenen geringen Unreinlichkeiten mit niederreißt.

Da es überdies viel mehr Chlornatrium enthält, als das weiterhin an die Wandung sich ansetzende Salz, so wird es unter dem Namen Bodensalz hier und da von dem reineren, später auskrystallisirenden sogenannten Wandsalz getrennt gehalten.

Um die Proportion des reineren Salzes zu erhöhen, hing man im Beginn der Chlorkaliumfabrikation wohl auch in größerer Anzahl Bündel von Drahtruthen in die Flüssigkeit ein, was jedoch bald aufgegeben wurde, da es mehr Arbeit verursachte als Nutzen brachte.

Bei der vorerwähnten Einrichtung von Nette, Faulwasser & Cie. waren die flachen Krystallisirgefäße in drei dicht über einander befindlichen Etagen aufgestellt, so daß also mit Leichtigkeit ein fractionsweises Auskrystallisiren, sowie eine Trennung des zuerst niederfallenden Bodensalzes vorgenommen werden konnte.

Dieses Bodensalz hätte sich dann entweder durch Umkrystallisiren reinigen oder vielleicht einer nächsten Lösung vorschlagen lassen, um demselben so den meisten Gehalt an Chlorkalium zu entziehen und es in reinerer Form auskrystallisiren zu lassen.

Jedoch ergab die durch zweimaliges Abhebern gestörte und sehr beschleunigte Krystallisation ein so feinkörniges Chlorkalium, daß man sich genöthigt sah, die Einrichtungen in der gewöhnlichen Weise zu benutzen.

Je mehr das Salz, wie dies bei Mutterlaugenrohlösung im Gegensatz zur Wasserrohlösung der Fall, disponirt ist, in kleiner Form auszukrystallisiren, um so mehr muß man durch geräumige Krystallisirkästen von etwas größerer Wandhöhe, welche die Krystallisation verlangsamen, diesem Bestreben entgegen wirken.

Die Krystallisirkästen sind immer reihenweise aufgestellt, so daß an jeder Reihe entlang eine gemeinschaftliche etwas Fall habende Leitungsrinne, die nach dem vollständigen Erkalten zu etwa 15 bis 20° abgelassene Lauge einem Sammelbassin zuzuführen vermag.

Der der Ablaßrinne zugekehrten Kastenwand giebt man gewöhnlich reichlich 10 Proc. mehr Höhe als der gegenüberliegenden Wand, um dem entsprechend durch geneigte Aufstellung des Kastens das vollkommene Ablaufen der Lauge zu begünstigen.

Zwischen je zwei Reihen der Kästen ist ein Schienenweg für kleine Förderwagen dazu bestimmt, das auf den Bühnen vollkommen abgetropfte Salz nach den Deckbottichen zu befördern.

Fig. 39 stellt im Maßstabe von 15 mm = 1 m einen Krystallisirkasten *A* dar mit seiner Abtropfbühne *B*, die von einem kräftigen Rahmen *a* getragen wird. Daneben ist *C* die Leitungsrinne und *D* der Schienenstrang.

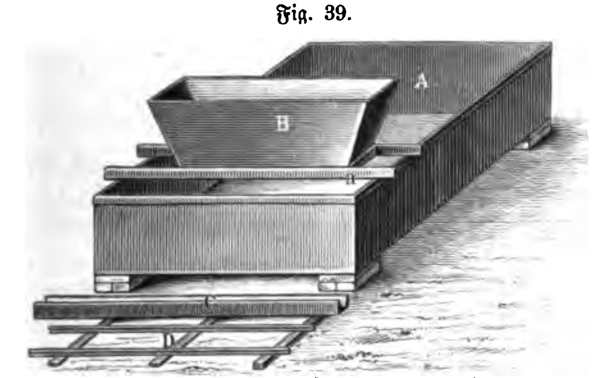
Das Ablassen der Mutterlauge geschah früher meist durch Einlegen eines Hebers, gegenwärtig mehr durch am Boden und über der Rinne angebrachte Stutzen, welche durch einen eingeschliffenen Conus aus Gußeisen, mit über die

Flüssigkeit herausragendem, gleich beim Gießen eingesetzten eisernen Stiel, verschlossen werden.

Schräges Einlegen des Conus erlaubt den anfangs sehr lebhaften Strom zu mäßigen, damit möglichst wenig Salz mit fortgeht.

Enthält das Bodensalz viel Gyps, so kann man mit Vortheil eine mechanische Reinigung desselben vornehmen, indem man zunächst nur die Hälfte der Lauge

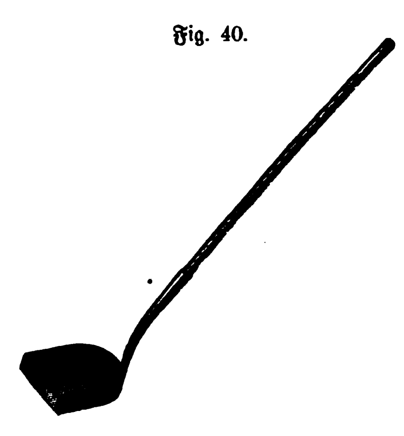
Fig. 39.



abläßt, mit dem Reste aber, eine Krücke benutzend, das Bodensalz kräftig durcharbeitet und es nach der Hinterwand hin anhäuft, die trübe gewordene Mutterlauge aber abläßt, bevor sie wieder zur Ruhe gekommen ist.

Das Aufbringen des Salzes auf die mit einem Lochboden versehene Abtropfbühne (égouttoir) geschieht mittelst gewöhnlicher Schaufeln, wobei zuerst das Bodensalz aufgegeben, darauf erst das Wandsalz durch einige kräftige Schläge mit dem Schaufelstiel gegen die Wand abgelöst und zu jenem hinzugefügt wird. Zweckmäßig ist hierzu die Lochschaufel (écumette) Fig. 40, Maßstab 2 cm = 1 m).

Fig. 40.



Neuerdings sucht man auch wohl den Arbeitslohn für das Aufbringen des Salzes auf Bühnen zu sparen, indem man das Salz im Kasten nur zu einem kegelförmigen Haufen zusammenführt oder an einer Wand aufhäuft und dann direct den Deckgefäßen zuführt, worin es durch Zusammenkommen einer größeren Menge noch besser abtropft. — Das Verhältniß zwischen Boden- und Wandsalz liegt meist in der Mitte zwischen gleichen Theilen und andererseits 2 Thln. Bodensalz auf 1 Thl. Wandsalz.

Früher enthielt das Bodensalz, trocken gedacht, 55 bis 60 Proc. Chlorkalium und das Wandsalz 65 bis 70 Proc.

Nachstehend folgt eine Analyse beider in abgetropftem Zustande sowie wasserfrei berechnet.

	Bodensalz		Wandsalz	
	abgetropft	wasserfrei	abgetropft	wasserfrei
Chlorkalium	50,2 Proc.	59,76 Proc.	60,8 Proc.	68,31 Proc.
Chlornatrium . . .	27,0 „	32,14 „	24,4 „	27,42 „
Chlormagnesium . . .	4,3 „	5,12 „	2,8 „	3,15 „
Magnesiumsulfat . .	2,0 „	2,38 „	1,0 „	1,12 „
Unlösliche Theile . .	0,5 „	0,60 „	— „	— „
Wasser	16,0 „	— „	11,0 „	— „
	100,0 Proc.	100,00 Proc.	100,0 Proc.	100,00 Proc.

Gegenwärtig fällt der Gehalt an Chlorkalium, aber auch der an Chlormagnesium in diesem sogenannten ersten Producte etwas höher aus; im Durchschnitt wird das Gemenge von Boden- und Wandsalz sich innerhalb nachfolgend angedeuteter Grenzen bewegen:

Chlorkalium	64	bis 69	Proc.
Chlornatrium	28	„ 22	„
Chlormagnesium	7,5	„ 8,5	„
Magnesium- und Calciumsulfat .	0,5	„ 0,5	„
	100,0	100,0	

Verdampfung der Mutterlauge zur Gewinnung des künstlichen Carnallits.

Wie man das direct aus der Rohlösung auskrystallisirte Chlorkalium als erstes Product bezeichnet, so wird auch die hiervon getrennte Mutterlauge, zum Unterschied von der bei der Zerlegung des künstlichen Carnallits gewonnenen, erste Mutterlauge genannt.

Eine Rohlösung, welche klar geworden 32,5° B. (1,284 spec. Gew.) gewogen hatte, ergab nach dem Erkalten bis zu 20° eine Mutterlauge, die nur noch 31,5° B. (1,273 spec. Gew.) am Aräometer anzeigte.

Von nachfolgenden zwei Analysen der Mutterlauge entspricht I. der früheren, II. der gegenwärtigen Arbeit:

	I.	II.
	Bei 20° C. = 31,5° B. (1,273 sp. G.)	32° B. (1,279 sp. G.)
Chlorkalium	5,50 Proc.	4,50 Proc.
Chlornatrium	3,80 „	3,20 „
Chlormagnesium . . .	19,90 „	22,80 „
Magnesiumsulfat . . .	2,70 „	2,15 „
Wasser	68,10 „	67,35 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

1 cbm der Lauge enthielt also bei I. 70 kg, bei II. 57,55 kg Chlorkalium.

Wie früher bereits gesagt, dient ein Theil dieser Mutterlauge zum Lösen, die übrige aber wird genügend weit verdampft, um das noch darin restirende Chlorkalium als Carnallit auskrystallisiren zu lassen. Hierfür befördert man die Mutterlauge aus dem Sammelbassin mittelst meist verticaler, für 6 bis 8 Atmosphären Druck und Riemenbetrieb construirter Plungerpumpen[1]), die auch in Staßfurt selbst durch die Firma G. Sauerbrey hergestellt werden, in über dem Niveau der Verdampfpfannen aufgestellte Reservoire. Früher geschah das Verdampfen in zwei successiven Operationen; ein erstes Mal wurde nur bis 32° B. (1,279 spec. Gew.) verdunstet, wobei die erkaltende Lauge noch eine gewisse Quantität niedergrädigen Chlorkaliums absetzte. Die Mutterlauge dieser zweiten Krystallisation wurde sodann auf 36° B. (1,325 spec. Gew.) eingedampft, um eine dritte Krystallisation zu erhalten. Da die zweite Krystallisation im wasserfreien Zustande einen Reingehalt von 55 Proc. selten überschritt, so wurde es erst durch Umkrystallisiren zu gute gemacht.

Frank giebt in seinem Abriß der Staßfurter Industrie im „Amtlichen Bericht über die Wiener Weltausstellung von 1873", S. 359, folgende, auf diese zweifache Eindampfung Bezug habenden Analysen:

	Chlorkalium KCl	Chlornatrium NaCl	Chlormagnesium $MgCl_2$	Magnesiumsulfat $MgSO_4$	Calciumsulfat $CaSO_4$	Wasser H_2O	Gehalt an Chlorkalium auf Trockensubstanz berechnet
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Rohlösung	9,65	6,89	14,62	4,11	0,08	64,65	27,2
Erste Krystallisation (Chlorkalium)	61,85	26,28	2,58	0,80	0,24	8,25	67,4
Mutterlauge davon	4,89	4,83	17,58	3,66	—	69,04	15,8
Diese zu 32° B. verdampft	6,92	3,67	20,58	5,34	—	63,49	19,0
Während des Verdampfens ausgeschiedenes Salzgemisch	3,66	67,08	6,33	1,70	—	21,23	4,6
Zweite Krystallisation (Chlorkalium)	49,56	30,47	4,50	2,71	—	12,76	56,8
Mutterlauge davon	3,28	2,07	22,83	4,16	—	67,66	11,4
Diese zu 36° B. verdampft	5,08	0,35	28,48	3,04	—	63,05	13,7
Während des Verdampfens ausgeschiedenes Salzgemisch	11,36	56,10	4,41	12,24	—	15,89	13,5
Dritte Krystallisation (Carnallit)	22,58	16,52	26,62	0,84	—	33,44	34,0
Mutterlauge davon (Endlauge)	0,61	—	31,32	3,17	—	64,90	1,7

Zur besseren Uebersicht dieser Aufstellung ist von mir die letzte Colonne hinzugefügt worden, welche den Gehalt dieser verschiedenen Producte wasserfrei berechnet an Chlorkalium angiebt.

[1]) Aushülfsweise kann zu dieser Beförderung auch ein Injector dienen, da bei richtiger Stellung des Dampfzulasses die Condensation von Wasser nur unbedeutend ist.

Das verwendete Rohsalz enthielt 16 Proc. Chlorkalium, wasserfrei aber 21,4 Proc.

In der Rohlösung ist dieser Gehalt nur auf 27,2 Proc. heraufgekommen, aus ihr krystallisirt aber bereits ein Product mit 67,4 Proc. Chlorkalium.

Das Product der zweiten Krystallisation enthält nur noch 56,8 Proc. und das der dritten, das Carnallitdoppelsalz, nur noch 34 Proc.

Noch auffälliger ist der Unterschied in den Mutterlaugen, denn während die Mutterlauge des ersten Productes noch 15,8 Proc. Chlorkalium enthält, sind in der des zweiten nur noch 11,4 und in der vom Carnallit abfallenden nur noch 1,7 Proc. vorhanden.

Man sieht also, daß in dieser letzten Phase der Schwerpunkt der Chlorkaliumextraction liegt und es vollkommen berechtigt ist, daß man bei den gegenwärtig etwa doppelt so hohen Kohlenpreisen und dem gegen früher auch geringeren Werth des Chlorkaliums, nach der ersten Krystallisation sofort auf diesen Grad der Concentration zu gelangen sucht.

Die Reduction der Lauge bei ihrer Verdampfung bis zu 36° B. (1,325 spec. Gew.), wobei dieselbe den Siedepunkt von 123° C. erreicht, beträgt circa $^1/_3$ ihres Volumens.

Die Verdampfung geschieht in Pfannen, die meist durch freies Feuer, seltener durch Dampf erhitzt werden.

Zur Vermeidung des bei flachen Böden lästigen Aufbrennens der abgeschiedenen Salze, heizte man anfangs diese Pfannen nur durch seitliche Züge, was einen bedeutenden Aufwand an Brennmaterial erforderte.

Einzeln waren dann längere Zeit die in der Salzindustrie benutzten sogenannten Flotten, flache und geradwandige, eine sehr große Oberfläche bietende Pfannen in Gebrauch.

Hierauf kamen die Sattelpfannen in Aufnahme, deren sattelförmig gewölbter Boden dem Feuer besser Widerstand leistete und zu Seiten des Sattels dem niederfallenden Salze eine Zuflucht bot.

Noch besser geschützt war das sich ansammelnde Salz in den den Flammrohrdampfkesseln entlehnten Flammrohrpfannen.

Die gute Wärmeabgabe und die dank ihres lebhaften Kochens kaum noch vorhandene Neigung zum Aufbacken des Salzes bei diesem letzteren System ließ eine Verwendung des Dampfes für diesen Zweck überflüssig erscheinen, dies um so mehr, da es gerade bei Dampfheizung nöthig wird, die Ablagerung des Salzes auf den Heizflächen entweder durch Mitanwendung eines Rührwerkes oder Belebung des Kochens durch ein Vacuum zu verhindern.

Auch den Kohlenverbrauch betreffend, mußte die freie Feuerung bei gleich guter Einrichtung sich günstiger stellen, da die Uebertragung des Wärmeüberschusses der Feuerluft leichter an eine etwa 120° heiße Fläche, wie diese Verdampfpfannen sie bieten, als an eine solche mit 145,4° statthaben wird, wie ein Dampfkessel bei 4 Atmosphären Ueberdruck dieselbe in sich schließt.

Die pyrometrischen Versuche haben dies bestätigend gezeigt, daß die den Zügen entströmende Feuerluft bei Dampfkesseln selten unter 250° herunterkommt, bei Pfannenfeuerungen dagegen auch bis 150° herabsteigen kann.

Brennmaterial und Feuerungsanlagen.

Als **Brennmaterial** wird in Staßfurt fast ausschließlich die in den Umgebungen vielfach vorkommende Braunkohle verwandt, die nur in Ausnahmefällen durch Steinkohlen ersetzt, oder auch damit gemischt wird.

Diese Braunkohlen bestehen meist aus Stücken mit Pulver untermengt und zerfallen namentlich an der Luft rasch noch weiter; deshalb eignen sich Treppenroste, die ein Durchfallen nicht zulassen, am besten für ihre Verbrennung und sind in Staßfurt fast allein in Gebrauch.

Eine mittlere Qualität der dortigen Braunkohlen, die von der Grube „Maria" bei Atzendorf stammte, wurde nach einer Veröffentlichung der Maschinenfabrik und Kesselschmiede von R. **Wolf**, Buckau, aus:

Kohlenstoff	39,43	Proc.
Wasserstoff	3,88	„
Asche	7,41	„
Wasser	35,87	„
Sauerstoff	13,41	„
	100,00	Proc.

zusammengesetzt gefunden, entspräche also 4124 nutzbaren Calorien, während gesiebte böhmische Kleinkohle mit 20,89 Proc. Wasser sich auf 4535 und gute westphälische Steinkohle mit 1,7 Proc. Wasser auf 8542 nutzbare Calorien berechnet.

Praktische Versuche zeigten indeß, daß der Brennwerth der Braunkohlen sich niedriger stellt.

Um den Effect von einem Kilogramm englischer Steinkohle (Newcastle) zu erzeugen, waren nöthig:

1,1 kg westphälische Steinkohle (Courl bei Kamen),
1,85 „ böhmische Braunkohlen (Duxer Mittel),
2,35 „ Atzendorfer Braunkohlen (Grube „Maria").

Von noch untergeordneteren Qualitäten der dortigen Braunkohlen sind sogar 2,5 bis 3,5 kg als Aequivalent anzunehmen.

Für Staßfurt und dessen Nähe stellte sich der Preis der Atzendorfer[1]) Braunkohle in die Fabrik geliefert 1884/85 zu etwa 32 Pf. pro Hectoliter im Gewicht von 60 bis 70 kg.

Für die gleiche Heizoberfläche wird sich bei Braunkohlen demnach eine größere Rostoberfläche nöthig machen; in den Staßfurt-Leopoldshaller Fabriken variirt das Verhältniß von Rostoberfläche zu Heizfläche zwischen 1:10 und 1:38.

[1]) Im Jahre 1873/74 war der Preis der bekannteren dortigen Braunkohlensorten franco Staßfurt pro Hectoliter etwa: Börnecker 30 Pf., Frohser und Förderstedter 32 Pf., Löderburger 40 Pf., **Atzendorfer** 42 Pf., Bitterfelder 45 Pf., Rachterstädter 47 Pf., Gr. Mühlinger 48 Pf.; doch gab es auch da noch Unterschiede in der Qualität und mit dem fortschreitenden Abbau variirt dieselbe oft bedeutend.

Am besten dürfte sich für Braunkohlenfeuerungen eine 16- bis 22fache Heizfläche bewähren, während diese für Steinkohlenfeuerungen das 24- bis 30fache betragen soll.

Bei dem meist 35 bis 40 Proc. erreichenden Wassergehalt der Braunkohlen kann ein zu hohes Verhältniß der Heizfläche zum Zerstören der Apparate beitragen, weil sich dann in den letzten Zügen oft schon Feuchtigkeit auf die Wandungen derselben niederschlagen wird.

Eine größere Rostoberfläche läßt sich mit Leichtigkeit nur mit Hülfe einer gemauerten Vorfeuerung erreichen.

Es ist dies ein von zwei Seitenmauern umfangener und mit einem Gewölbe aus Chamottesteinen überdeckter Feuerraum, der von vorn her durch den Rost abgeschlossen ist und nach hinten in den Heizcanal übergeht.

Den Rost bilden eine Anzahl flacher, schmal brettförmiger Roststäbe, die durch Wangenstücke und Träger der Quere nach treppenförmig so aufgestellt sind, daß der nächst niedere immer den oberen um eine gewisse Breite überragt.

Die Vorderkante sämmtlicher Roststäbe bildet also einen gewissen Neigungswinkel, der so gehalten wird, daß die Braunkohlen aus einem spaltförmig über dem obersten Roststabe sich öffnenden Trichter eben noch darüber herabrutschen, was bei stückigen Kohlen einen weniger steilen Winkel erfordert als bei mehr pulverigen Sorten.

Früher waren öfters auch Planroste in Anwendung, die jedoch nur bei sehr stückigen oder abgesiebten Kohlen zulässig sind. Auch hier sind dann noch besonders dünne Roststäbe mit engen Spalten anzuwenden, so daß man gewöhnlich zwei Reihen derselben hinter einander anbringt.

In der früheren Leopoldshütte hatte man eine derartige Feuerung durch ein Mäuerchen auf ein Drittel der Tiefe in zwei Hälften getheilt, die wechselweise mit frischen Kohlen beschickt wurden. So war es ermöglicht, daß die Gase der hier durch die Abkühlung in Folge des Wassergehaltes jedesmal unterbrochenen Schwelung sich an der im Brande befindlichen Hälfte der Feuerung entzünden konnten.

Besser löste dies Problem ein von Jos. Townsend erfundener, aus vielen kurzen Roststäben zusammengesetzter Kettenrost, der sich über zwei horizontale Wellen hinweg automatisch langsam von vorn nach hinten bewegte, dem Vortheil des mechanischen Abstoßens der Asche und Schlacken also noch den weiteren, der continuirlichen Schwelung, zufügte.

Zumeist wurde derselbe jedoch nur für die in der Townsend'schen Fabrik vorgezogenen Steinkohlen benutzt.

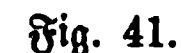
Geneigte Roste mit abwärts laufenden Roststäben sind des Durchfallens halber nur für etwas backende Kohlen, etwa für billiges Steinkohlenklein im Gemenge mit Braunkohlen zu verwenden.

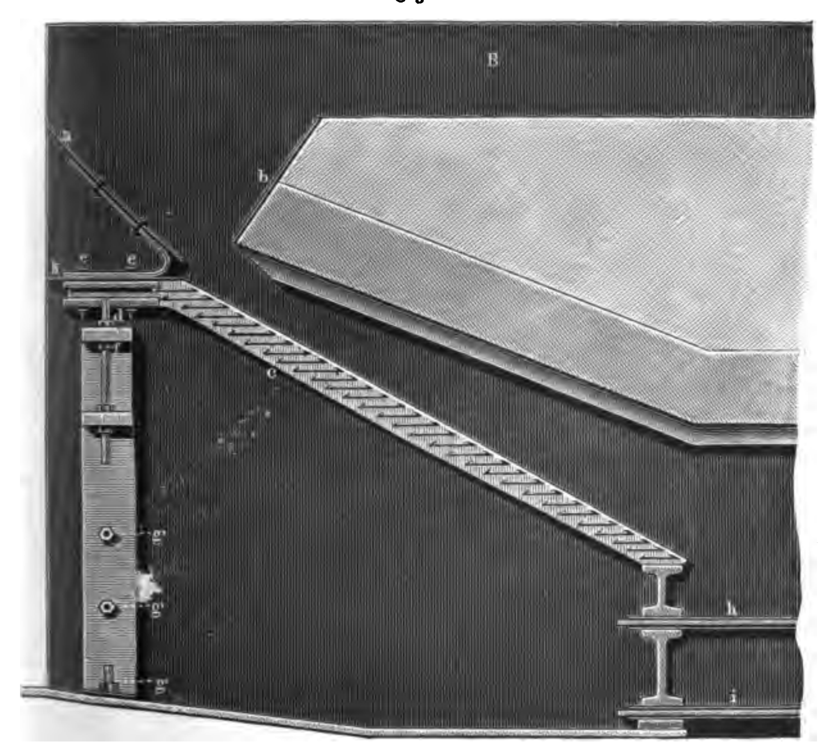
Fig. 41 bringt im Verticalschnitt einen Treppenrost mit verstellbarem Neigungswinkel im Maßstabe von 4 cm = 1 m.

Den dunkel schraffirten Seitenmauern der Vorfeuerung lehnen sich die Rostwangen *c* mit hervorstehenden Knaggen zum Auflegen der Roststäbe an. Durch die Ankerschrauben *g* sind flache gußeiserne Träger an den Seitenmauern und am Boden festgehalten, welche oben mit zwei vorstehenden Leisten versehen sind,

durch die eine Stellschraube hindurchläuft. Da diese Stellschraube durch die Schrauben *e* mit dem oberen Theil der Rostwange fest verbunden ist, so läßt sich die Neigung der letzteren durch Verstellen der unter und über den Leisten befindlichen Muttern *d* und *f* um einige Grade auf- oder abschrauben, was bei bald mehr erdiger, bald mehr stückiger Kohle sich von Nutzen erweist.

Die Schürplatte *k* sowie die vordere Schutzplatte *a* des Fülltrichters sind hier mit den Rostwangen verbunden, beide werden also die Bewegung ebenfalls mitmachen, während die hintere Schutzplatte *b* sich dem Feuergewölbe anlehnt, über


Fig. 41.



welchem der Kohlenrumpf *B* noch einen weiteren Vorrath an Kohlen aufnehmen kann.

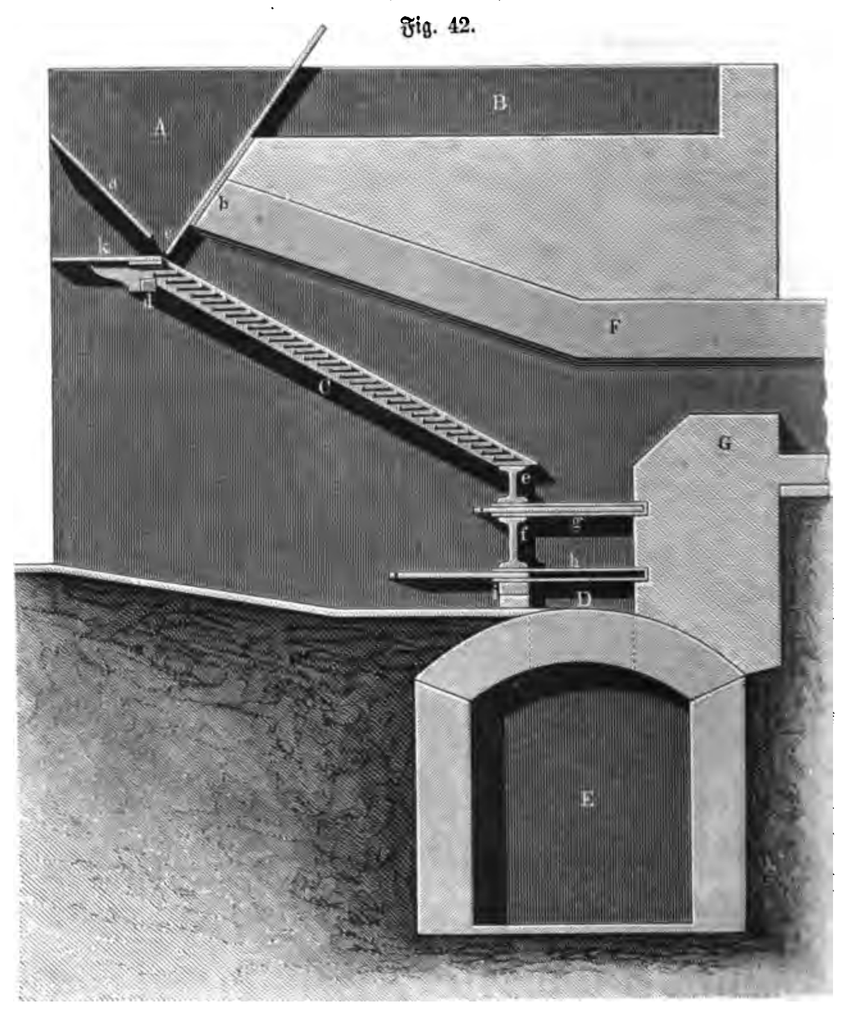
Nach unten sind die Rostwangen *c* durch einen in den Seitenmauern festsitzenden doppelt T förmigen Träger unterstützt und die darunter befindlichen Schlackenschieber *h* und *i* werden in gleicher Weise getragen.

Besser im Zusammenhange werden die einzelnen Theile durch die Fig. 42 (a. f. S.) und Fig. 43 (a. S. 181) im Durchschnitt und von vorn gesehen im Maßstabe von 3 cm = 1 m erläutert.

Bei Fig. 42 ist *A* der Fülltrichter, *B* der Kohlenrumpf, *F* das Feuergewölbe und *G* die Feuerbrücke, welche in diesem Falle einem Calcinirofen zugehört.

Die von der Seite gesehene Rostwange *C* wird durch die Träger *d* und *e* gehalten; darüber ist *k* die Schürplatte, *a* die vordere und *b* die hintere Schutzplatte für den Fülltrichter. An letztere lehnt sich das Eisenblech *c* an, welches eingeschoben wird, wenn die Feuerung unterbrochen werden soll.

Fig. 42.



Die von oben kommenden Kohlen bilden auf dem Roste einen Kegel, dessen Spitze nach unten gerichtet ist und welcher die im Brande befindlichen Kohlen und die Asche vor sich her nach unten drängt.

Hier dienen die von den Trägern *i* und *f* gehaltenen Schlackenschieber *g* und *h* mit Gleitrahmen dazu, die Asche einem weiten Canal *E*, dem Aschencanal zuzuführen, aus welchem dieselbe einmal am Tage ausgefahren wird.

Die geringe vorn herunterfallende Asche kann durch Hingießen von etwas Wasser durch eine unterhalb der Schlackenschieber reservirte Oeffnung D (siehe

Fig. 43.

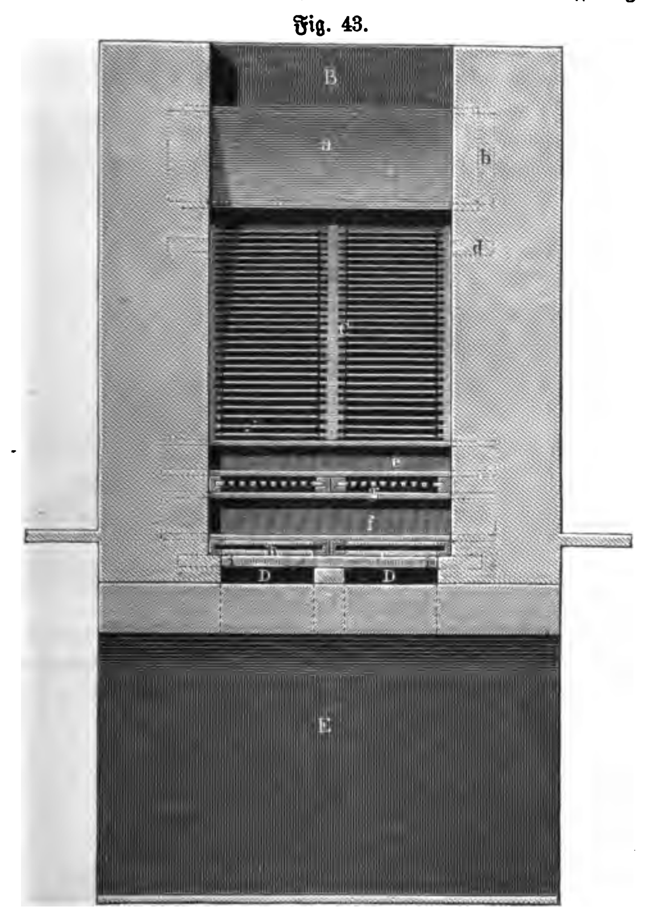


Fig. 43) ebendahin befördert und gleicherzeit die Asche vor dem Auskarren etwas abgelöscht werden.

Die Fig. 44 bis 46 stellen im Maßstabe von 4 cm = 1 m die Schlackenschieber für sich dar; Fig. 44 den unteren mit seinem Gleitrahmen (Coulisse), Fig. 45 den oberen ohne Gleitrahmen.

Fig. 44.

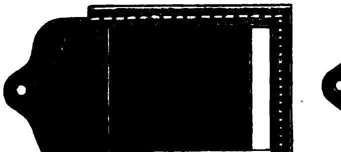
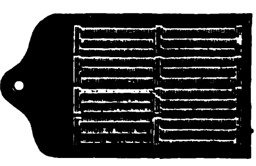


Fig. 45.



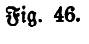


Fig. 46.



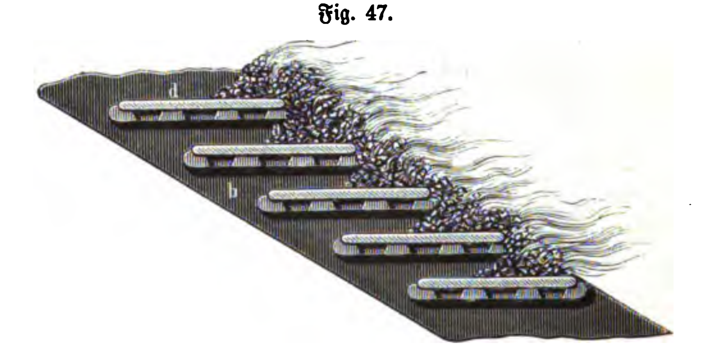
Während der untere, nicht unbedingt nöthige Schieber voll iſt und nur zum Reguliren dient, bildet der obere einen Roſt, deſſen Stäbe dem Verbrennen ausgeſetzt, des leichteren Auswechſelns halber einem Rahmen eingelegt werden.

Fig. 46 (a. v. S.) bringt einen der immer noch dreifachen Stäbe.

Weitere Details betreffend die Roſtſtäbe und Wangenſtücke zeigen die Figuren 47 bis 52 im Maßſtabe von 20 cm = 1 m.

Fig. 47 iſt ein Stück einer Roſtwange mit fünf durchbrochenen Knaggen, die den flachen Roſtſtäben *d* als Auflager dienen; *a* ſtellt Braunkohle im Brande

Fig. 47.



dar, die dazu nöthige Luft ſtrömt durch die zwiſchen den Roſtſtäben freibleibenden Zwiſchenräume in der Richtung von *b* her ein.

Fig. 48 zeigt das obere Ende einer durch den eiſernen Träger *f* feſt unterſtützten Roſtwange mit Knaggen *c*, auf deren oberſter die Schürplatte *e* ruht; *d* ſind die einfach brettförmigen Roſtſtäbe.

Fig. 48.

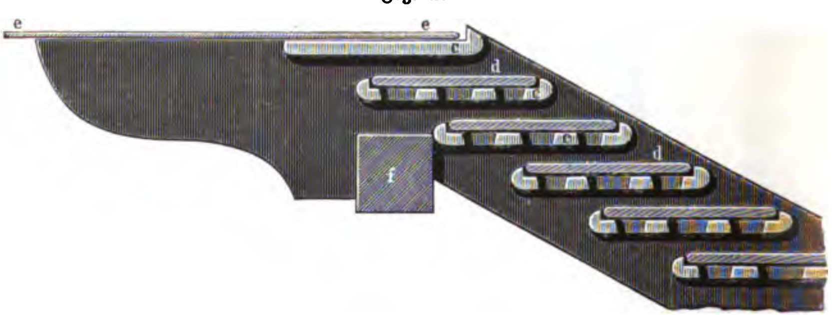


Fig. 49 bringt das gleiche Endſtück einer Roſtwange ohne Knaggen. An Stelle deren bilden ſeitliche Randleiſten *g* die Führung für die entſprechend geformten Roſtſtäbe, die von oben her ſich einſchieben.

Fig. 50 ſtellt verkürzt die Vorderkante eines derartigen Roſtſtabes dar; die beiden endſtändigen ſenkrechten Lappen ſind die zwiſchen die Leiſten ſich einſchmiegenden Seitentheile, welche Fig. 51 von der Seite geſehen zeigt, der mittlere, wagerechte Theil giebt den eigentlichen Roſtſtab ab.

Bei Fig. 49 und 51 ist des besseren Hervortretens halber der vordere Rand des Roststabes noch leistenförmig markirt.

Ebenso wie es vortheilhaft ist, die Schlackenschieber nicht zu breit zu machen und lieber mehrere derselben neben einander zu legen, wird es auch meist nöthig,

Fig. 49.

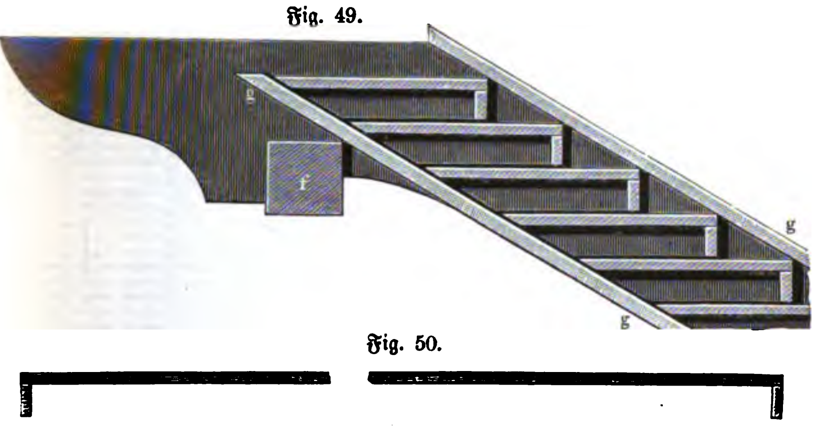


Fig. 50.

Fig. 51.

mehrere Reihen Roststäbe neben einander anzubringen, da man des zu leichten Verbiegens halber die Länge derselben 50 bis 60 cm nicht gern überschreiten läßt.

In diesem Falle werden außer den seitlichen noch ein oder zwei mittelständige Rostwangen aufgestellt, welche dann mit Knaggen nach beiden Seiten versehen sein müssen und besonders kräftige Träger zur Unterstützung erhalten.

Fig. 52 giebt von hinten gesehen eine Skizze, welche ein Stück einer seitlichen *a* und einer dazu gehörigen mittelständigen Rostwange *b*, beide mit Knaggen *c* und verkürzt dargestellten Roststäben *d* bringt.

Fig. 52.

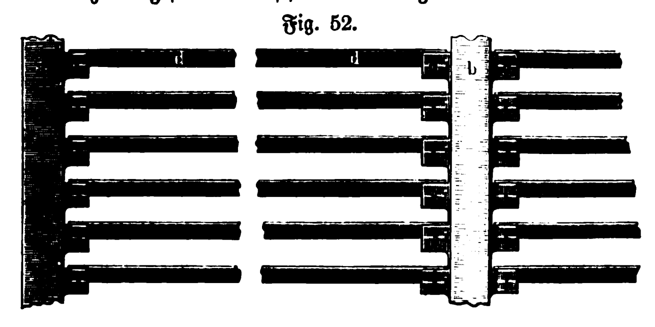
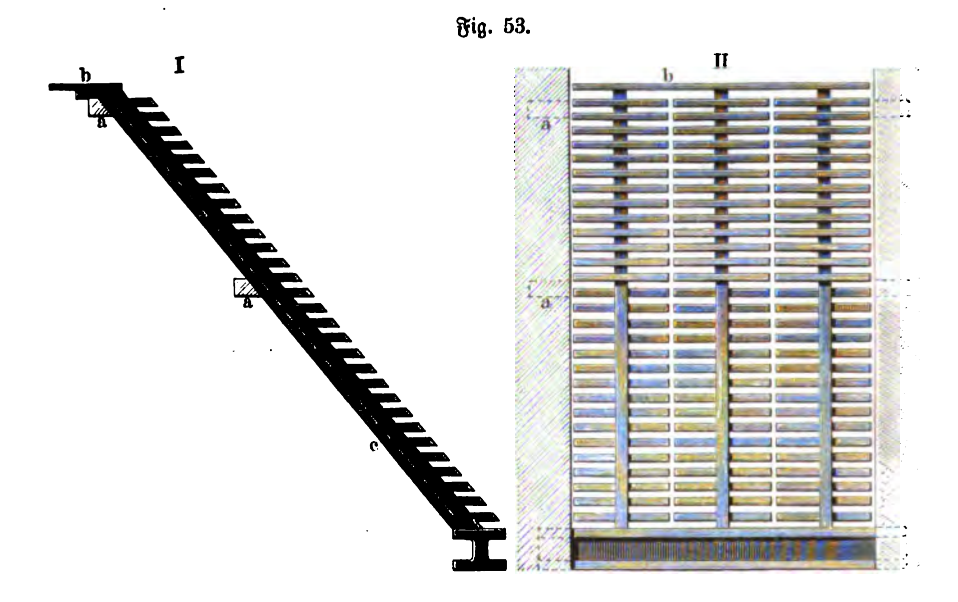


Fig. 53 (a. f. S.) ist noch die Wiedergabe eines Treppenrostes mit viel stärkerem Neigungswinkel, wie dies für erdige Braunkohlen von Nutzen ist. Hier sind die Roststäbe mit den Wangen gleich in einem Stück gegossen, was der ungleichen Abnutzung und des leichten Springens halber nur bei dieser kurzen Form der Roststäbe und bei sehr erdigen Braunkohlen zulässig ist.

II. giebt oben, bis zum mittleren querlaufenden Träger *a* die Ansicht von vorn (Feuerseite), von da ab die Ansicht von hinten (Luftseite); I. stellt eine der drei Abtheilungen von oben nach unten durchschnitten dar, wobei *a* die Rost-

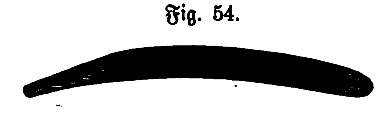
Fig. 53.



träger, *b* die Schürplatte und *c* die Rostwange mit den angegossenen flachen Roststäben ist. Maßstab 4 cm = 1 m.

Die Bedienung eines Treppenrostes geschieht nun so, daß der Fülltrichter mit den von außen her gewöhnlich gleich in seiner Höhe zugeführten Braunkohlen voll gehalten und von Zeit zu Zeit mittelst eines flachen Holzscheites, siehe Fig. 54 (Maßstab 3 cm = 1 m), das Nachsinken des Brennmaterials unterstützt wird, indem man mit demselben zwischen der Schürplatte und der Unterkante der vorderen Schutzplatte (auf Fig. 42 *k* und *a*) nach abwärts zu hineinstößt und es über die ganze Breite herüberführt.

Fig. 54.



Da von der Asche ein Theil auf den flachen Roststäben liegen bleibt und sich dort ansammelt, ist es außerdem noch nöthig, von Zeit zu Zeit einmal einen etwa 10 mm starken, zugespitzten Eisendraht, Stocherer, siehe Fig. 55 (Maßstab 3 cm = 1 m), zwischen den einzelnen Roststäben hingleiten zu lassen, um diese Asche wegzustoßen und Platz zu machen für von oben kommende frische Kohle.

Kurze Zeit nach einem derartigen Entfernen der Asche werden mittelst eines am Ende hakenförmig umgebogenen Drahtes von sonst gleichen Dimensionen wie der vorige (siehe Fig. 56) die beiden Schlackenschieber wechselweise mehrere Male hinter einander rasch halb auf- und zugezogen, um die auch dort angesammelte Asche in den Aschencanal sinken zu lassen.

Ist hier nur ein Schieber vorhanden, wie dies öfters der Fall, so gleiten leicht auch unverbrannte Kohlen mit hinab, was bei dem wechselweisen Oeffnen eines zweiten vollen Schiebers nicht gut möglich ist; außerdem dient dieser volle Schieber noch dazu, um den von unten zutretenden Luftstrom zu reguliren und im Falle das Feuer abgestellt werden soll, gänzlich abzuschließen.

Fig. 55. Fig. 56.

Um nur eine begrenzte Menge Luft zum Treppenroste zutreten zu lassen und derselben Zeit zu geben sich vorzuwärmen, oder auch aus dem Aschencanal vorgewärmte Luft zuleiten zu können, hat man wohl auch von vorn her die Feuerung durch Blechthüren abgeschlossen, die nur behufs Abschlackens geöffnet werden; man giebt damit aber den großen Vortheil verloren, den gerade diese Roste gewähren, daß ein Blick im Vorübergehen, oft sogar schon das scharfe Geräusch der an einer durchgebrannten Stelle eindringenden Luft genügt, um den Zustand der Abwartung zu beurtheilen.

Hier dürfte es noch am Platze sein zu bemerken, daß das, namentlich bei ordinären Braunkohlen, von den Arbeitern gern ausgeführte Nässen derselben unbedingt verwerflich ist und einen bis zu 10 Proc. ihres Nutzeffectes betragenden Verlust veranlassen kann.

Zur näheren Anwendung sei hier zuerst eine Braunkohlenfeuerung vor einem Flammrohrkessel, Fig. 57 bis 60, im Maßstabe von 13 mm = 1 m dargestellt.

Der nach der Linie *G H* des Querschnittes Fig. 58 (a. S. 187) gezeichnete Längsschnitt, siehe Fig. 57 (a. f. S.) zeigt der Vereinfachung halber auch das eine Flammrohr in der Mitte durchschnitten und die Anordnung der einzelnen Bleche ist angedeutet.

Der Dampfkessel ruht unten auf drei kräftigen Trägern *f*, die in Fig. 58 zugleich die Abgrenzung des unteren Zuges *M* markiren.

Die auf dem Treppenrost *B* entwickelte Flamme gelangt über die Feuerbrücke *r* hinweg in die Flammrohre und fällt am hinteren Ende des Kessels in den unteren Zug *M*. Dort kann, durch ein an die mittleren Stützen der Träger *f* sich anschließendes Mäuerchen, jedes Rohr noch seinen getrennten Gang erhalten, jedoch fand man, daß hierdurch die ohnedies gewöhnlich vorhandene Tendenz eines stärkeren Zuges in dem näher zum Schornstein liegenden Feuerrohr eher noch verstärkt wurde.

Am vorderen Träger des Kessels angelangt, theilt sich die Feuerluft in die beiden seitlich verlaufenden Züge *U*, siehe Fig. 58, die hier absichtlich etwas weit gehalten wurden, um eine verlangsamte Bewegung der Feuerluft hervorzurufen. Die noch 10 cm unter der Linie des niedrigsten Wasserstandes *i* bleibende Decke dieser Züge wird durch gußeiserne Platten gebildet, welche durch Schrauben von den je drei oberen Trägern *N* des Kessels (Pratzen) gehalten werden und hier auf besonderen Wunsch, um jede directe Leitung der Wärme nach oben zu verhindern, noch mit einer Lage feuerfester Plättchen bedeckt wurden.

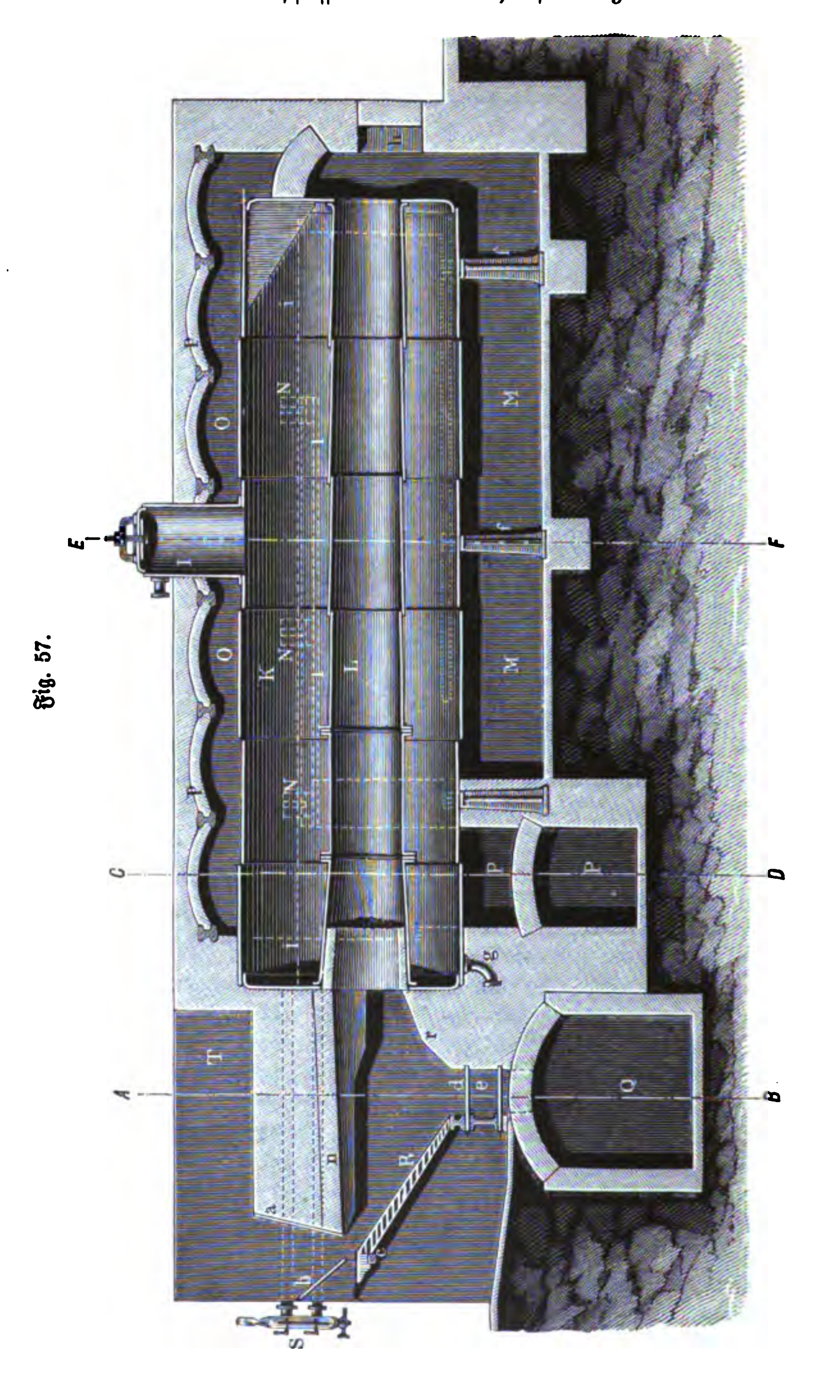


Fig. 57.

Am hinteren Ende des Kessels steigt dann die Feuerluft noch über den Kessel, um in dem gemeinschaftlichen Zuge *O* nach vorn zurückzukehren und am

Fig. 58.

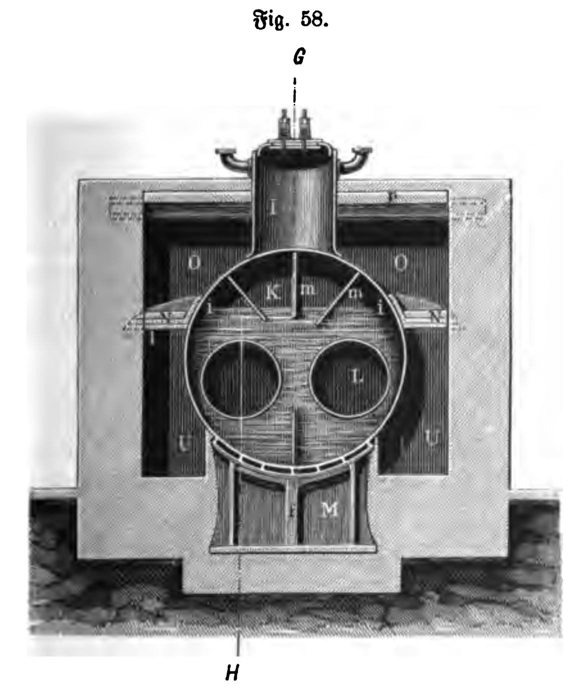
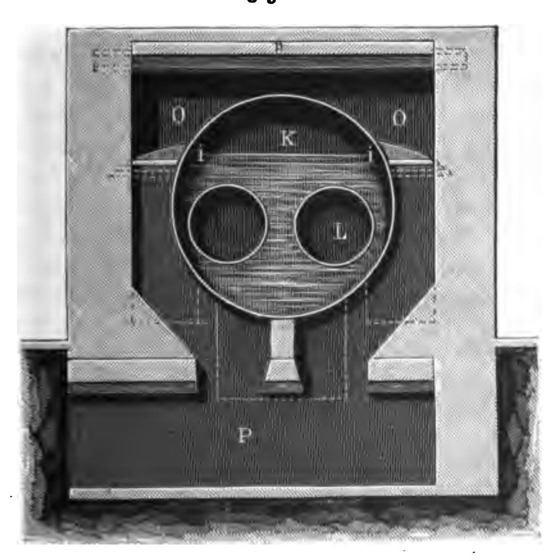


Fig. 59.



vorderen Ende zu beiden Seiten in den Fuchs *P* herunterzufallen, wie dies namentlich Fig. 59 (a. v. S.) nach der Linie *CD* des Längsschnittes zeigt.

Der obere Zug *O* ist durch kleine zwischen eiserne Träger eingeschaltete Gewölbe *p* abgedeckt und bewirkt noch eine Art ungefährlicher Ueberhitzung (Trocknung) des Dampfes, die sich bei einem von mir 1875 in der Oxalsäurefabrik zu Oestrich derartig eingemauerten Kessel sehr gut bewährte[1]), da wohl bedingt durch die überall gleichmäßigere Temperatur ein krustenförmiges Anhaften des Kalkabsatzes nicht mehr zu Stande kam, sobald der am vorderen, schwach geneigten Ende sich ansammelnde Kalkabsatz rechtzeitig durch Schwemmen entfernt wurde.

Fig. 60.



Mehrfache zur Beobachtung der Feuerzüge in die Einmauerung so auch in dem Verschlußmäuerchen der Reinigungsöffnung *h* angebrachte kurze Rohrstücke gestatteten, sich jederzeit zu überzeugen, daß die Flamme die Feuerrohre nicht überschritt.

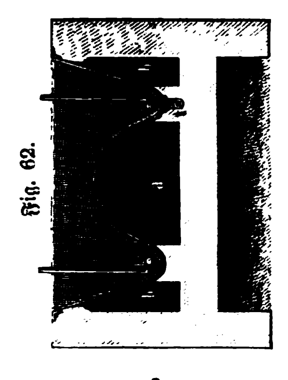
Bei Fig. 60 zeigt die linke Hälfte und die Mitte die Vorderansicht, während die rechte Seite der Linie *AB* des Längsschnittes entspricht. Jedes Feuerrohr hat seinen getrennten Rost *R* mit je zwei Reihen Roststäben, doppelten Schlackenschiebern, die in den Aschencanal *Q* einmünden, und den sonstigen, wiederholt genannten Theilen.

Die Stutzen *b* für den Controlapparat *S*, sowie der Ablaßstutzen *g* verlaufen in Hohlräumen zwischen den beiden Feuerungen (s. Fig. 57); um erstere deutlicher zu zeigen ist das Feuergewölbe horizontal gelegt worden, obwohl man, wie die Fig. 41 und 42 andeuten, demselben gern eine Neigung nach hinten giebt, oder auch wohl die Enden der Steine treppenförmig hervortreten läßt, damit die Schwelgase nicht unverbrannt entweichen.

---

[1]) Bei 3 bis 3,5 Atmosphären Druck wurden in diesem Kessel bei Innenfeuerung mit einem Kilogramm westphälischer Steinkohle 7,5 kg Wasser verdampft, während die dortigen Siedekessel dabei nur 5,2 kg Wasser in Dampf überführten. Die Leistung einzelner neuer Kesselsysteme, so der Tenbrinkkessel mit Gegenstrom, ist ja eine wesentlich höhere, doch sind dieselben, namentlich für Staßfurter Verhältnisse, nicht zu empfehlen.

Ist die Neigung aber zu stark, wie etwa in Fig. 41, so wird hierdurch die Entwickelung der Flamme zu sehr behindert und es entsteht um so leichter eine Stichflamme, die bei Dampfkesseln und Pfannen am meisten zu fürchten ist.


Fig. 62.

In Neustaßfurt genügten drei Flammrohrkessel von je 75 qm Heizfläche zur Verarbeitung von 350 000 kg Rohsalz pro Tag.

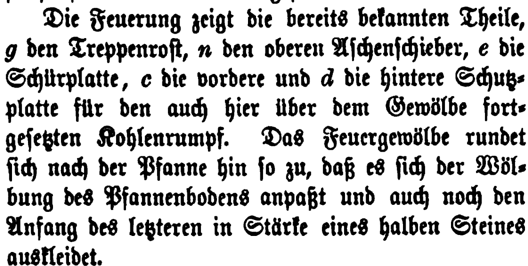
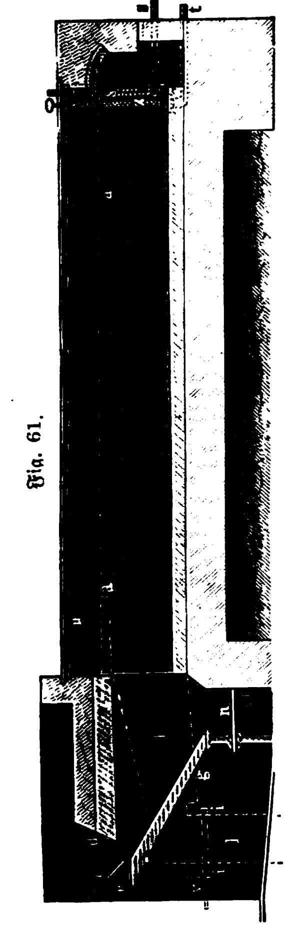


Fig. 61 bringt im Längsschnitt und Fig. 62 im Querschnitt im Maßstabe von 13 mm = 1 m die Dispositionen einer Sattelpfanne; der Längsschnitt hält die Mittellinie ein, nur die Pfanne selbst ist von der Seite dargestellt.

Die Feuerung zeigt die bereits bekannten Theile, *g* den Treppenrost, *n* den oberen Aschenschieber, *e* die Schürplatte, *c* die vordere und *d* die hintere Schutzplatte für den auch hier über dem Gewölbe fortgesetzten Kohlenrumpf. Das Feuergewölbe rundet sich nach der Pfanne hin so zu, daß es sich der Wölbung des Pfannenbodens anpaßt und auch noch den Anfang des letzteren in Stärke eines halben Steines auskleidet.


Fig. 61.

Die punktirte Linie *a a* bezeichnet die Höhe des durch den Sattel gebildeten ersten Zuges, der im Querschnitt denselben Buchstaben führt. Hinter der Pfanne theilt sich der mittlere Zug und kehrt zu beiden Seiten *b* wieder nach vorn zurück, um dann in dem punktirten Canal *l* innerhalb der Seitenmauern der Feuerung und regulirt durch den in Höhlung *v* zu erreichenden Schieber *i* in den Fuchs einzufallen.

Der für das hintere Ende der Pfanne gedachte Querschnitt deutet die Lage der Senkheber *s* und des Stutzens *t* zum Ablassen des Salzschlammes an, zu welchem der Längsschnitt auch noch den verschließenden, eingeschliffenen, gußeisernen Conus mit Stiel *x* angiebt.

Namentlich die erste, mindestens 1 cm starke Platte des häufig auch flacheren Sattels, die sogenannte Wolfsplatte, muß aus bestem Blech (Qualität Lowmoorblech) hergestellt werden und am besten gleich die beiden Säcke mit umfassen, an die sich dann die Seitenwandungen in etwas dünnerem Blech sowie die Giebelplatten anlegen und insgesammt zur Verstärkung noch durch das Winkeleisen *u* umfaßt werden.

Noch weniger behelligt vom Feuer kann der Absatz des Bühnensalzes in den Fig. 63 bis 66 im Maß-

Fig. 63.

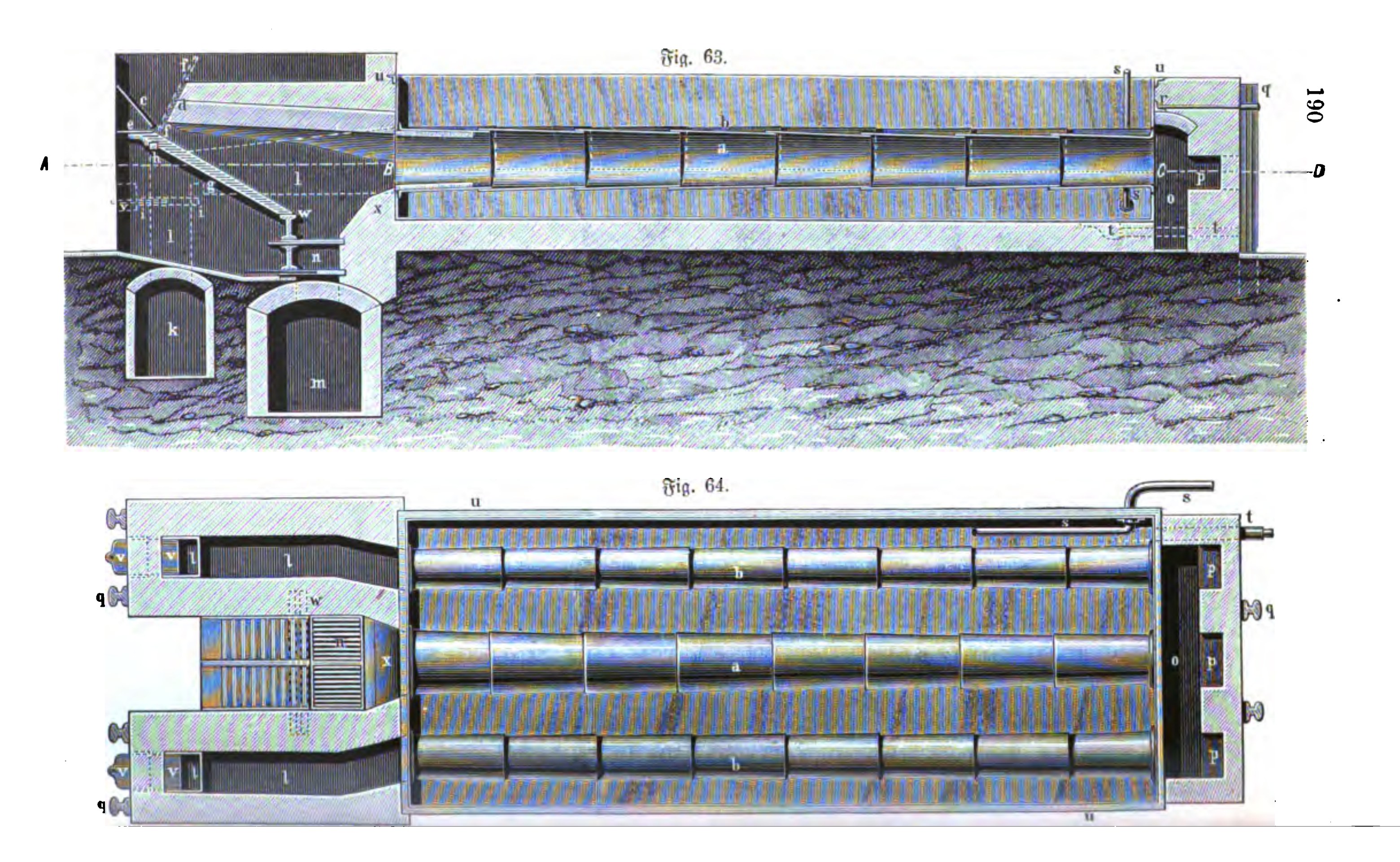


Fig. 64.

stabe von 13 mm = 1 m abgebildeten Flammrohrpfannen vor sich gehen. — Im verticalen Längsschnitt, Fig. 63, ist das mittlere Flammrohr *a* mit durchschnitten, das eine seitliche Flammrohr ragt ein wenig darüber hinweg; der Horizontalschnitt, Fig. 64, ist nach den Linien *AB* und *CD* des Verticalschnittes hergestellt, die Pfanne selbst ist jedoch von oben gesehen.

Aus beiden Schnitten sind die Details der Einrichtung und Circulation der Feuerluft zu entnehmen, die sich eng an die vorherige Darstellung anschließen und diese theilweise noch vervollständigen.

An der Vorderwand, Fig. 65, sowie an der Hinterwand der Pfanne, Fig. 66, sind Stücke kräftigen Winkeleisens *r* angenietet, in die sich Ankerstangen einhaken, welche mit den aufrechten Streben *q* verbunden ein Weichen der dortigen Mauertheile verhindern.

Die Seitenwände sind meist gar nicht mit Mauerwerk umgeben, weil dieses durch die öftere Ausdehnung und Zusammenziehung der Pfanne immer weggedrückt wird.

Wo genügender Raum vorhanden ist, kann man die Feuerluft aus den Seitenrohren auch nochmals entlang der Seitenwandungen als Feuerzüge zurück-

Fig. 65.



Fig. 66.



kehren lassen, oder man überkleidet die Wandflächen mit einer fest daran haftenden Masse.

Von ausgezeichnetem Erfolge ist hierzu die Anwendung einer Imitation der Leroy'schen Wärmeschutzmasse, mit der die Wand einfach beschlagen wird, und die schon bei 5 cm Dicke keinen Wärmeverlust mehr zuläßt.

Um diese Masse, die sich auch zum Beschlagen von Dampfkesselstirnwänden, Dampfdomen und Dampfleitungen vortrefflich eignet, darzustellen, werden nach H. v. Reiche:

300 Thle. Flugasche aus den Kesselzügen,
350 „ abgesiebtes Pulver von Stein- oder Braunkohlen,
250 „ fetter Thon und
120 „ Kalksteinmehl, Süßwasserkalk,

oder eine entsprechende Menge gebrannten und gelöschten Kalkes mit 600 Thln. Wasser zu einem Brei angerührt und so viel starke Schwefelsäure zugesetzt, bis dieselbe durch das Reagenspapier oder den Geschmack als im geringen Ueberschuß vorhanden (0,1 Proc. überschüssige Schwefelsäure genügt hierzu) erkannt wird.

In dieser Masse können dann noch 10 bis 15 Thle. Kälber- oder Kuhhaare nach dem vorherigen Einweichen in Wasser vertheilt werden.

Nach meinen Erfahrungen thut auch schon Sägemehl die gleichen Dienste, von welchem sich bequem 25 bis selbst 50 Thle. incorporiren lassen.

Namentlich für die ersten Schichten ist das Gemisch mit Sägemehl vollkommen genügend, während für die Oberfläche die Beigabe von Haaren den Vorzug verdient.

Die Masse wird in drei bis vier Schichten nach jeweiligem Trocknen der vorherigen Schicht auf die heiße Oberfläche aufgetragen; für das erste Mal wird sie mit Wasser zum dünnen Brei gebracht und nur mit der Hand die heiße Wandung mittelst desselben betupft, um sie rauh zu machen.

Später nimmt man die Masse wie sie ist und trägt sie mit einer kleinen Kelle auf, mit Hülfe deren sie auch glatt gestrichen und förmlich polirt werden kann.

Vervollkommnungen zur Anwendung der Flammrohrpfannen. Die Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall führten, wie bereits früher gesagt, zuerst ein Vorwärmen der zu verdampfenden und für Zwecke der Rohlösung zu benutzenden Mutterlauge ein, indem sie mittelst einer kupfernen Dampfschlange von etwa 7 cm lichter Weite den Retourdampf einer Dampfmaschine darin circuliren ließen.

In Douglashall hatte Schmidt damals schon eine Art Vorverdampfung eingerichtet, indem zwischen zwei Vorverdampfpfannen über ihrem Niveau eine für beide bestimmte Nachspeisepfanne aufgestellt war.

Die abgehende Feuerluft dieser Verdampfpfannen durchlief zunächst je eins der Flammrohre dieser Vorwärmpfanne und strich dann noch unter dem Boden derselben hinweg, wobei die darin enthaltene Lauge in gelindes Kochen kam.

Später hat man dann mehr systematisch die erste Verdampfung, so lange noch kein Salzniederschlag erfolgt, von der weiteren Verdampfung getrennt und von der, zunächst des besseren Abzugs der Dämpfe halber, aus der Salzindustrie adoptirten Ueberdeckung der Pfannen mit einem Brodemfang, auch Brüdenfang, kam man zur Benutzung dieses Dampfes zum Vorwärmen der Verdampflauge und Löselauge.

Da wo man nur den Dampf der continuirlichen Vorverdampfung in dieser Weise ausnutzt, bedient man sich desselben meist zum Vorwärmen der Verdampflauge, die am leichtesten auszuführen ist und die gleichmäßigste Verwerthung desselben gestattet.

Näheres über die Ausführung des Vorwärmens wurde schon S. 151 gesagt.

In Neustaßfurt geschieht die Vorverdampfung in zwei geschlossenen Flammrohrkesseln von ähnlichen Dimensionen wie der in Fig. 55 bis 58 skizzirte, das Fertigverdampfen dagegen in Flammrohrpfannen, die wiederum den in Fig. 61 bis 64 dargestellten der Form nach ähneln, aber 10 m Länge, $3^1/_2$ m Breite und 2 m Tiefe haben.

Bei letzteren hat Precht die drei Feuerrohre am hinteren Ende durch mit Lehm eingesetzte und behufs der Reinigung von Flugasche leicht herauszunehmende Steine abgeschlossen und dagegen innerhalb der Pfanne selbst Verbindungsstutzen eingeschaltet, welche, mit den seitlichen Flammrohren in gleicher Weite, die Feuer-

luft aus dem mittleren Rohr aufnehmen und weiter leiten. Dieselbe bestreicht dann noch die äußere Seitenwandung der Pfanne, wodurch eine gesammte Heizfläche von 80 qm einem Pfanneninhalt von 45 cbm und einer Verdampfoberfläche von 35 qm gegenübersteht.

Von diesen Verdampfpfannen ist eine durch einen nach allen Seiten geneigten Brodemfang aus Holz überdeckt, die beiden anderen haben fest aufgenietete, flach gewölbte Deckel aus Eisenblech, welche ähnlich wie die gänzlich von Mauerwerk umschlossenen Verdampfkessel durch eine Wärmeschutzmasse vor Abkühlung bewahrt sind.

Eiserne Rohre von hier 15 cm lichter Weite, die gleichfalls gut eingehüllt sind, dienen zur Abführung des Dampfes, der in den geschlossenen Flammrohrkesseln 0,4 Atmosphäre, in den überdeckten Flammrohrpfannen 0,1 Atmosphäre Spannung hat und durch dessen Unterschied von 0,3 Atmosphäre die Lauge aus den wenig niedriger aufgestellten Kesseln in die Pfannen übergehoben wird.

Letzterer Dampf wird zum Vorwärmen der Verdampflauge und der Löselauge in einem geschlossenen Röhrenvorwärmer mit zahlreichen Kupferrohren, ersterer noch zum weiteren Erhitzen (Ankochen) der Löselauge und der Doppelsalzlösung verwendet, wie dies S. 152 näher beschrieben wurde.

Je nach der mehr oder weniger umsichtigen Einrichtung wird die Verdampflauge durch das Vorwärmen bereits auf 50 bis 80° C. gebracht.

Eine stärkere Abnutzung der geschlossenen Pfannen gegenüber den offenen konnte Precht nicht auffinden, ebensowenig Wüstenhagen in Hecklingen; wo dennoch darüber geklagt wird und öfters die Flammrohre ganz abscheulich zerfressen werden, dürfte dies zuweilen durch weniger gute Qualität des Eisenblechs, häufiger wohl aber durch nächtliche Unaufmerksamkeit der Arbeiter sich erklären, welche, statt rechtzeitig nachzuspeisen, Salz auf die Flammrohre aufbrennen lassen.

Neuere meist vereinzelt gebliebene Verdampfungsvorrichtungen.

Eine Combination der Sattelpfanne mit Flammrohren erhielt Fiedler (Kesselschmiede zu Leopoldshall) patentirt (D. R.-P. Classe 62, F. 1195).

Die zwei Flammrohre dienen als Rückzugscanäle für die Feuerluft, welche zunächst unter dem Sattel hinläuft und bieten so allerdings eine größere und wirksamere Heizfläche als die seitlichen Züge der Sattelpfannen, welche meist mit Ruß belegt sind und hier ja immer noch als letzter Zug in Anwendung kommen können.

Gegenüber den gewöhnlichen Flammrohrpfannen bieten sie den Vortheil, daß hier die dort gar nicht verwerthete Bodenfläche in erster Linie zur Geltung kommt.

Dagegen wird ihnen aber das immer noch leichtere Aufbrennen des Salzes und die in Folge dessen größere Abnutzung, welche die Sattelpfannen zu Gunsten der Flammrohrpfannen hat aufgeben lassen, noch anhängen, wenn auch in weniger ausgesprochener Weise, weil hier das Kochen ein sehr lebhaftes sein wird.

Gegen das Auflegen des Salzes und die damit eintretende Behinderung der Wärmeabgabe bei Flammrohren und Sätteln hat Th. Reimke in Leopoldshall (D. R.-P. Nr. 9585 vom 25. September 1879) eine Art kastenförmigen Uebersattel darüber hinweggestülpt, in welchem sich der dort am meisten entwickelte Dampf fangen muß. Da zum Entschlüpfen desselben nur entlang der Seiten des Sattels oder Flammrohrs je ein 5 cm breiter Spalt übrig gelassen ist, wird der Dampf dort von Zeit zu Zeit mit einer gewissen Vehemenz herausgedrängt werden und läßt so ein Auflegen von Salz nicht zu Stande kommen (s. Dingl. pol. J. 237, 220; Wagner's Jahresb. 1880, 370).

Fr. Koeppen (s. Chem. Ztg. 3, 58 und 275) erhielt die Verwendung aus Dampfkesseln und Oefen abgehender Feuerluft zum Verdampfen der in einem schornsteinartigen Raum als Regen herabrinnenden Lauge patentirt (D. R.-P. Nr. 3997 vom 17. Juli 1878).

Wenn bei dieser Ausführung schon die genügend feine Vertheilung der an Ketten, Drahtseilen u. s. w. herabrinnenden Lauge Schwierigkeiten machte und mangelhaft blieb, so traten in der Verunreinigung der Laugen durch Flugasche und in der Zerstörung des Mauerwerks weitere nachtheilige Momente in den Weg; am wenigsten geeignet erscheint der Apparat aber gerade für Staßfurter Verhältnisse, weil die hier als Brennmaterial dienende Braunkohle öfters sogar bereits über 40 Proc. Wasser enthält, so daß die abziehenden Feuergase, deren Temperatur bei guter Einrichtung 250 bis 300° nicht übersteigen soll, keine besondere Neigung zur weiteren Aufnahme von Wasser haben dürften.

Bei Leisler & Townsend wurde die Verdampfung mittelst eines geschlossenen, schmiedeeisernen Dampfrohres von 5 cm lichter Weite ausgeführt, welches in die geräumigen, cylindrischen, gegen Abkühlung mit Holz umkleideten und überdeckten, sowie mit einem Abzugsschlot für den Dampf versehenen Kessel, Dampf von 4 Atmosphären Ueberdruck einleitete und nach vier Windungen als 18 mm weites Retourrohr wieder austrat.

Ein centrales, stehendes Rührwerk hielt, um ein Auflegen des Salzes auf die Rohre zu verhindern, die Flüssigkeit in lebhaft drehender Bewegung und blieb auch während des Ablassens in Gang, so daß die Trennung der Lauge von dem Salze erst in einem besonders disponirten mit Ueberlauf versehenen Gefäß vorgenommen wurde.

Seit 1881 ist bei Wüstenhagen & Cie. in Hecklingen eine ihnen patentirte (D. R.-P. Nr. 14015 vom 1. Mai 1880) mit Vacuum combinirte Verdampfung mittelst Dampf im Gebrauch, welcher anfänglich ein stehender Vacuumapparat mit senkrechten Heizrohren diente, der mit dem durch Ueberhitzen unter Druck gebrachten Abdampf der continuirlichen Vorverdampfung gespeist wurde (s. Dingl. pol. J. 243, 49 m. Abb.).

Dieser damals etwas complicirte Apparat ist weiterhin vereinfacht und zur Zeit auch von der Buckauer chemischen Fabrik zur Verdampfung der Aetznatronlaugen adoptirt worden.

Die untere Hälfte eines vorn und hinten geschlossenen, liegenden eisernen Cylinders durchlaufen 40 bis 50 gezogene kupferne Heizrohre, deren Enden in

dort angeschlossene Dampfbehälter einmünden, welche nach beiden Seiten als eine geringe Verlängerung der unteren Hälfte des Cylinders hervortreten.

Directer Dampf von 4 Atmosphären Spannung versetzt hier, begünstigt durch das im Apparat vorhandene, durch eine nasse Luftpumpe mit Wassereinspritzung hervorgebrachte, Vacuum von 55 bis 60 cm Quecksilbersäule, die Flüssigkeit in ein äußerst lebhaftes, die Verdampfung sehr beschleunigendes Kochen, welches einen Salzabsatz auf den Rohren nicht zu Stande kommen läßt.

Das Nachspeisen der Lauge geschieht durch Ansaugen aus den wenig tiefer liegenden Vorverdampfpfannen, sobald ein Blick durch die Beleuchtungsvorrichtung die Nothwendigkeit gezeigt hat.

Für die Vorverdampfung dienen zwei mit flach gewölbtem Deckel überspannte Flammrohrpfannen mit Treppenrostfeuerung, deren abfallende Wärme die Temperatur der zu ihrem Nachspeisen nöthigen, in zwei Vorwärmern enthaltenen Lauge bis zu 60° erhebt.

Hierzu verwendet man einmal die abgehenden Feuergase, welche die Vorwärmer noch umspülen, weiter aber auch den aus den Vorverdampfpfannen entweichenden Dampf.

Letzterer circulirt durch ein Rohr von 20 cm Durchmesser zugeführt, innerhalb der Vorwärmer unter Form eines gußeisernen Rippenrohres, welches durch einen weiten Verbindungsstutzen der beiden Vorwärmer aus einem in den anderen übertritt.

Ein Blick in den gerade im Gange befindlichen Vacuumapparat besticht sehr durch das hochaufwallende Uebereinandergleiten der Dampfblasen und die Eleganz des Vorganges.

Dazu sollen nach A. Frank, der 1883 im Berl. Bez.-Ver. der Ingen., sowie 1884 auf der Naturforscherversammlung zu Magdeburg hierüber gesprochen und in der Chem. Ztg. 7, 583 seine Ansicht niedergelegt hat, die vergleichsweisen Heizeffecte sich verhalten:

beim Verfahren mit freiem Feuer wie . . 1 zu 1,5 bis 1,71,
beim Wüstenhagen'schen Verfahren wie 1 „ 3,1 „ 3,3.

Die Schätzung des Kohlenverbrauchs, welcher bei der Verdampfung über freiem Feuer so leicht zu ermitteln ist, wird hier jedoch doppelt schwierig, da sich mehrere Betriebe in den Dampfconsum theilen und das Ineinandergreifen der Chlorkaliumindustrie mit einer relativ bedeutenden Bittersalzfabrikation in der vermuthlichen Verwendung des Abdampfes zum Trocknen des Bittersalzes, die Benutzung dieses Vacuumapparates von besonderem Vortheil erweisen dürfte.

Der gesammte Kohlenverbrauch, von dem man etwa die Hälfte auf die Verdampfung rechnet, wird von Wüstenhagen für 100 kg fertiges Chlorkalium mit 80 Proc. Reingehalt zu zwei Hektoliter Braunkohlen à 31 Pf. angenommen, eine Ziffer, die sehr günstig wäre und nur von einzelnen Fabriken eingehalten wird, während andere je nach der Qualität der Braunkohlen 3 bis 4 Hektoliter nöthig haben.

Ist hierbei nun der früher für eine besondere Trockenvorrichtung aufgewendete Kohlenconsum, wie dies ja natürlich erscheint, in Abzug gebracht wor-

den, so könnte man leicht auf Zahlen kommen, die der Wirklichkeit nicht ganz entsprächen; anderentheils gestaltet sich aber die Dampfproduction um so günstiger, je größer und regelmäßiger der Consum desselben ist, dieses Moment könnte also wiederum sehr zu Gunsten des Apparates in Frage treten. Näheres hierüber siehe S. 245.

Die Reparaturen anbelangend, möchte ich, gestützt auf mehrjährige Erfahrungen, betreffend die Verdampfung von Barytlaugen in einem ganz ähnlichen Apparat, behaupten, daß eine Flammrohrpfanne sich wesentlich günstiger stellen wird; eine Bestätigung hierfür glaube ich in der Aufstellung eines zweiten Vacuumapparates zu finden, der bei der so hohen Verdampfungsfähigkeit überflüssig erscheinen müßte, wenn nicht öftere Reparaturen in Rechnung zu ziehen wären.

Auch für die mit etwas höherem Druck betriebenen, geschlossenen Verdampfkessel wird die Abnutzung etwas bedeutender sein als für die nur mit 0,1 Atmosphäre Spannung arbeitenden Flammrohrpfannen, da der in Neustaßfurt 0,3 Atmosphäre stärkere Druck ein Lecken begünstigen muß, welches schon bei einem Dampfkessel mit Wasser Schaden anrichten kann, hier aber noch viel zerstörender wirken wird.

Wie ich von anderer Seite erfahre, soll inzwischen auch das Ascherslebener Werk zu einer Verdampfung der Mutterlauge mittelst Dampf und im Vacuum übergegangen sein, die aber den umgekehrten Weg einschlägt, indem die continuirliche Vorverdampfung im Vacuum geschieht, das weitere Verdampfen dagegen bei freiem Feuer (D. R.-P. Nr. 32 392 vom 1. Januar 1885). Siehe S. 365.

Verdampfungsvorgang.

Die Salzabscheidung während der Verdampfung beginnt bei der gegenwärtigen Zusammensetzung der Mutterlauge etwas über 30° B., höher als bis zu diesem Punkte darf eine continuirliche Vorverdampfung also nicht getrieben werden.

Das sich während der Verdampfung ausscheidende Salzgemisch wurde früher während dieser Operation mit Schaumlöffeln (s. Fig. 40) ausgeschöpft und zum Abtropfen auf übergestellte Bühnen mit Lochböden gebracht, was zu dem Namen Bühnensalz, auch Fischsalz, Veranlassung gegeben hat.

Dies gestattete das anfänglich ausgefallene Salz von dem später niedergeschlagenen getrennt zu halten; ein Vortheil, der aus der S. 175 gegebenen Tabelle erhellt, da der Kaligehalt, als Chlorkalium berechnet, des bis 32° B. ausgeschiedenen Salzgemisches nur 4,6 Proc. der Trockensubstanz beträgt, in dem weiterhin präcipitirten Producte dagegen bis auf 13,5 Proc. ansteigt.

Bei den heutigen Dimensionen der Verdampfpfannen würde man diesen Vortheil nur durch ein mechanisches Ausschöpfen des Salzes etwa nach Art der Thelen'schen Pfannen (s. Dingl. pol. J. **236**, 471, s. auch S. 217) oder nach Art des in der Salzindustrie angewandten Piccard'schen Verdampfapparates

(s. Dingl. pol. J. **231**, 211 und **240**, 218) erreichen können. Auch könnte eine Kette mit Bechern aus fein gelochtem Blech etwa aus den Säcken der Fiedler'schen Flammrohrsattelpfannen, oder aus einer Rinne des hierzu besser geneigt hergestellten Bodens der gewöhnlichen Flammrohrpfannen, das Salz ausschöpfen. Eine dort befestigte archimedische Schraube würde das Zuführen des Salzes übernehmen und dabei durch die Kette selbst in Drehung versetzt werden, indem deren flachgestellte Glieder auf der Leitscheibe oder Kettentrommel hervorstehende Finger oder Knaggen erfaßten.

Gegenwärtig wird am Ende der, kochend und trüb gewogen, im Winter bis zu 35 oder 36° B., im Sommer bis zu 36 oder 37° B. geführten Verdampfung, dem Garkochen, nach etwa einstündigem Absetzen die klar überstehende Lauge mittelst des Senkhebers möglichst vollständig in die Krystallisirgefäße abgezogen.

Der am Grunde hinterbleibende Schlamm wird hierauf durch die am tiefsten Punkte der Pfanne angebrachten Ablaßstutzen entweder noch auf ein Planfilter gegeben, um ihn noch besser von Lauge zu erschöpfen oder er wird in einem Kasten mittelst des zum Auswaschen der Pfanne dienenden Wassers nochmals durchgerührt, wobei ihm noch ein Theil seines Kaliumgehaltes entzogen wird.

Der Art gewonnene Lauge wird als Löselauge benutzt, während ein Durchrühren des Bühnensalzes mit heißer Mutterlauge oder Endlauge, wie es in der Wüstenhagen'schen Fabrik in Anwendung ist, auch direct noch etwas krystallisirten Carnallit gewinnen läßt.

In anderen Fabriken wird der Salzschlamm jedoch auch sofort mit der anhängenden, etwa 50 Proc. des Schlammes betragenden Lauge durch eingelassenes Wasser herausgespült und weggewaschen.

Nach dem früher gebräuchlichen Verfahren des Rohsalzlösens war die Quantität des Bühnensalzes um mehr als die Hälfte höher als bei dem Lösen mit Mutterlauge und in Folge des größeren Gehaltes der zum Verdampfen gekommenen Mutterlauge an Magnesiumsulfat fiel in höherem Verhältniß ein Doppelsalz des Magnesiumsulfats mit dem Kaliumsulfat zu Boden, welches dem Bühnensalz eine mehr schlammige, Lauge auffaugende und zum Aufbrennen auf die Heizflächen geneigtere Beschaffenheit ertheilte.

Den Gehalt an Kaliumsalz, der auch gegenwärtig noch zum größeren Theil als Kaliummagnesiumsulfat darin vorhanden ist, nahm man, auf Chlorkalium berechnet, früher zu 12 bis 15 Proc. des Trockengehaltes an, gegenwärtig beläuft sich derselbe bei gut abgetropftem Salz noch auf 6 bis 8 Proc., kann aber durch nochmalige Ueberlaugung auf 3 bis 4 Proc. heruntergebracht werden.

Wüstenhagen will das Bühnensalz, welches dort mit heißer Lauge durchgerührt wird, sogar auf einen Rückhalt von nur 2 Proc. Chlorkalium herabbringen und es ist sehr wahrscheinlich, daß bei der im Vacuum niederen Verdampfungstemperatur sich weniger Kaliummagnesiumsulfat niederschlägt.

Beim Ablassen der Garlauge, welches nach dem Abstellen des Vacuums durch einen in der Brüdenleitung eingeschalteten Dampfschieber geschieht, zeigt dieselbe 105° C. und wiegt im trüben Zustande etwa 38° B. (1,349 spec. Gew.).

Das an die Ascherslebener Gewerkschaft übertragene D. R.-P. Nr. 19 256 vom 27. Juli 1881 suchte durch vorheriges Reinigen der Mutterlauge die Bil-

bung des Kaliummagnesiumsulfats zu verhindern und gleicherzeit den Eisengehalt aus der Lauge zu fällen.

Letzterer sollte durch Oxydation in Ferrioxyd umgewandelt und dann durch Calciumcarbonat, der Sulfatgehalt aber durch eine entsprechende Menge von Chlorcalciumlauge als Gyps entfernt werden.

Ein noch im heißen Zustande durch Absaugen mittelst poröser Steine vom größten Theil der es imprägnirenden Lauge befreites Bühnensalz der früheren Fabrikation ließ sich berechnen auf:

9,69 Proc.	Kaliumsulfat	= 22,38 Proc. Pikromerit[1] (K_2SO_4, $MgSO_4 + 6H_2O$)
6,68 „	Magnesiumsulfat	
6,01 „	Wasser	
2,22 „	Magnesiumsulfat	= 4,55 Proc. Bittersalz ($MgSO_4 + 7H_2O$)
2,33 „	Wasser	
67,80 „	Chlornatrium	
1,75 „	Chlormagnesium	= 5,27 Proc. restirende Lauge
3,52 „	Wasser	
100,00 Proc.		

Nach Stromeyer (Dingl. pol. J. **181**, 376) siehe Wagner's Jahresb. 1866, S. 213, enthielt damals bei Douglas das Bühnensalz 60 bis 65 Proc. Chlornatrium, 6 Proc. Chlorkalium und 30 Proc. des obigen Doppelsalzes von Kaliummagnesiumsulfat, was einem Gesammtgehalte an 17,1 Proc. Chlorkalium entspräche.

Nachfolgend findet sich, als Chlorkalium berechnet, die Analyse eines nach der älteren I. und eines nach der neueren Methode II. gewonnenen, getrockneten Bühnensalzes:

	I.	II.
Chlorkalium	12,3 Proc.	6,8 Proc.
Chlornatrium	56,1 „	66,0 „
Chlormagnesium . . .	12,0 „	10,0 „
Magnesiumsulfat . . .	9,2 „	7,2 „
Wasser	10,4 „	10,0 „
	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Der hohe Verlust an Chlorkalium durch das Bühnensalz hat vielfach zu Versuchen für dessen Wiedergewinnung angeregt.

Eine häufige Gelegenheit für solche bot sich dadurch, daß es bei den kleinen Dimensionen der früheren Verdampfpfannen oft nöthig wurde, die fest aufgebrannten, niedergeschlagenen Salze, behufs Reinigung der Pfanne, mit kochendem Wasser in Lösung zu bringen.

Das beim Verdunsten einer solchen Lösung ausfallende Salz besteht nach Versuchen, die Michels in der Fabrik von Vorster & Grüneberg vornahm,

[1]) Da zur Analyse das calcinirte Salz diente, wurde der Wassergehalt nur durch Rechnung hinzugefügt, und es ist möglich, daß in Wirklichkeit der Pikromerit wasserfrei und das Magnesiumsulfat als Kieserit in dem Salze vorhanden war.

zunächst vorwaltend aus Chlornatrium, dem sich jedoch mit der weiteren Eindampfung immer mehr Kaliumsalz beimengte.

Bis 34 oder 35° B. eingedampft, krystallisirte aus der klar abgezogenen Lauge ein Salzgemenge, welches neben Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat Chlorkalium und Chlornatrium enthielt.

Besser gelang die Behandlung des Bühnensalzes mit ungenügenden Mengen Wassers oder schwacher Chlormagnesiumlauge.

Wurde hierbei nur etwa 1/3 des Salzes in Lösung gebracht, so enthielten die rückständigen 2/3 nur noch 3 bis 4 Proc. Chlorkalium, während beim Verdampfen der Lösung nun ein Salz mit 14 bis 16 Proc. Chlorkaliumgehalt herausfiel.

Einen viel vollständigeren Erfolg erreichte man, wenn man die kalt gesättigte Lösung des Bühnensalzes einer Temperatur von 0 Grad oder darunter aussetzte; hierbei krystallisirte der größte Theil des Sulfatgehaltes unter der Form des Glaubersalzes heraus und nach dem Verdampfen der Mutterlauge konnte der in Lösung hinterbliebene Kaliumgehalt als Carnallit gewonnen werden.

In Schmidtmannshall, wo die Lösemethode sich, wie früher gesagt, noch etwas mehr dem alten Verfahren nähert, beabsichtigt man zur Zeit den hohen Kaliumgehalt des Bühnensalzes in dieser Weise zu gute zu machen.

Die Abkühlung soll dabei künstlich durch eine Eismaschine geschehen; Näheres hierüber beim Glaubersalz S. 289.

Falls das von mir S. 156 vermuthete theilweise Ineinandergreifen des Carnallits mit dem überliegenden Schoenit wirklich vorhanden ist, könnte die Anwendung dieses Verfahrens allerdings wohl eine größere Wichtigkeit erlangen, als die alleinige Aufarbeitung des Bühnensalzes dies voraussehen läßt.

Am vollkommensten wurde von Michels die Reinigung der Lösung des Bühnensalzes durch Versetzen mit einer dem Sulfatgehalt entsprechenden Quantität breiiger Kalkmilch erreicht, welche durch doppelte Zersetzung eine Abscheidung von Magnesiumoxydhydrat und Gyps veranlaßte, so daß in der Lauge nur Chlorüre hinterblieben. Freilich war hierbei noch die Aufgabe zu lösen, die schlammige Fällung zu trennen, was am einfachsten geschah, indem man die ganze Masse für eine neue Rohlösung verwendete.

Das Bühnensalz giebt mit einer gewissen Menge Endlauge (Chlormagnesiumlauge) im Calcinirofen zur Trockene gebracht, ein Mutterlaugensalz für Bäder, welches vor den Bergproducten den Vortheil bietet, sich sofort vollkommen zu lösen, während der bei jenen vorhandene Kieserit zunächst unlöslich zu Boden sinkt.

Seine Darstellung macht aber wesentlich mehr Kosten als die Gewinnung und das Mahlen jener Bergproducte; auch überwacht die Steuerbehörde wegen des 60 bis 70 Proc. betragenden Kochsalzgehaltes eine derartige Verwendung und gestattet das Lagern desselben im Freien nur nach dem vorherigen Vermengen mit Schlamm, Asche oder Erde. (S. Langbein, Vortrag über die Staßfurter Industrie in Zeitschr. d. Vereins d. Ingen. **19**, 512 und **20**, 58.)

Gewinnung und Verarbeitung des künstlichen Carnallits.

Die in die Krystallisirkästen gezogene, klare Garlauge, welche für I. bei 110° C. 35,5° B. (1,319 spec. Gew.) hatte, zeigte folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Chlorkalium . . .	6,05 Proc.	5,55 Proc.
Chlornatrium . . .	3,30 „	1,95 „
Chlormagnesium . .	28,75 „	25,62 „
Magnesiumsulfat . .	2,59 „	3,03 „
Wasser	59,31 „	63,85 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

1 cbm der Garlauge I. enthielt also 79,8 kg Chlorkalium.

Binnen drei bis vier Tagen, im Sommer langsamer, im Winter rascher, ist dieselbe bis zur Temperatur der Luft abgekühlt und hat einen Anschuß von Carnallit abgesetzt, der gewöhnlich kurzweg als Doppelsalz bezeichnet wird und durch die Zusammenhäufung seiner rhombischen Krystalle zu fingerlangen, spießig zulaufenden Aggregaten, von dem die Wandungen in mehr gleichmäßiger Schicht überziehenden Chlorkalium leicht zu unterscheiden ist.

Da hier die Mutterlauge, die sogenannte letzte Mutterlauge oder Endlauge für die Chlorkaliumfabrikation keinen Werth weiter hat, es aber wichtig ist, daß dieselbe, der vollständigen Abscheidung halber, gut erkaltet, hat man die dafür bestimmten Krystallisirkästen öfters sogar außerhalb der Gebäude im Freien aufgestellt.

Temperatur	Procentischer Gehalt des Salzgemisches an:					Gesammtsalze nach Proc. der Lauge
	Chlorkalium KCl	Chlornatrium $NaCl$	Chlormagnesium $MgCl_2$	Magnesiumsulfat $MgSO_4$	Wasser H_2O	
106 bis 90	3,31	89,67	1,07	1,39	3,92	0,61
90 „ 80	6,51	89,24	1,34	0,45	3,41	0,22
80 „ 70	5,09	89,74	1,09	0,80	4,33	0,32
70 „ 60	20,48	24,64	24,84	0,33	28,95	0,83
60 „ 50	28,13	—	33,78	0,16	38,81	0,75
50 „ 40	26,72	—	33,68	0,24	40,10	0,69
40 „ 30	26,67	—	33,80	0,27	39,49	4,38
30 „ 20	23,87	6,41	31,64	0,91	36,43	2,44
20 „ 10	27,01	—	33,23	0,30	38,65	2,12
10 „ 0	12,47	—	18,61	24,97	43,87	3,97

Vorstehende Uebersicht, welche den S. 167 erwähnten, in der Frank'schen Fabrik angestellten Versuchen entstammt, zeigt die Reihenfolge der während des Erkaltens statthabenden Salzabscheidungen; als Garlauge kam hierbei die oben unter II. aufgeführte zur Anwendung.

Aus der Zusammensetzung dieser Salzgemenge ist ersichtlich, daß erst von 70° ab Carnallit in den Ausscheidungen vorwaltet, während vorher das Kochsalz überragte und daneben mehr Chlorkalium als Carnallit auftrat; die Abscheidung des Bittersalzes erfolgt vorwiegend im Anfang sowie bei stärkerer Abkühlung am Ende des Vorganges.

Diesen Umständen gemäß war bei Frank auch für diese Lauge eine für deren Kochsalzabsatz bestimmte Kühlrinne eingeschaltet, aus welcher dieselbe erst mit etwa 65° in die Krystallisirgefäße gelangte.

Das anfänglich abgeschiedene unreinere Salzgemenge lagert sich auch hier vornehmlich auf dem Boden der Krystallisirkästen ab, dort eine mehr schlammige Salzmasse darstellend, die mechanisch noch Lauge zurückhält, während der weiterhin an den Wandungen auskrystallisirte Carnallit häufig fast chemisch rein ist und öfters in Krystallen von mehreren Centimetern Durchmesser auftritt.

Nachstehend folgt die Zusammensetzung eines der neueren Fabrikation entsprungenen Carnallits, als Gemenge von Boden- und Wandsalz, mit reinem Carnallit in Vergleich gestellt.

	I.	II. Davon dem Carnallit zugehörig	III. Reiner Carnallit
Chlorkalium	19,00 Proc.	19,00 Proc.	26,88 Proc.
Chlormagnesium	28,66 „	24,19 „	34,20 „
Wasser	37,78 „	27,49 „	38,92 „
Chlornatrium	8,89 „	—	—
Magnesiumsulfat	3,61 „	—	—
Calciumsulfat	2,06 „	—	—

Es entstammt dieses Product der Verarbeitung eines tachhydritreichen Rohsalzes, man sieht also, daß der durch Zersetzung entstandene Gyps sich bis hierher mit durchgeschleppt hat, während unter normalen Verhältnissen meist nur geringe Mengen davon im künstlichen Carnallit vorhanden sind.

In Folge dessen ist das Gemenge von Boden- und Wandsalz auch häufig noch reiner als die angegebene Zusammensetzung; gewöhnlich enthält dasselbe zwischen 18 und 22 Proc. Chlorkalium, entsprechend 66,96 und 81,8 Proc. Carnallit.

Das Mittel hiervon beträgt 20 Proc. Chlorkalium gleich 74,4 Proc. Carnallit und die weiteren Antheile bestehen aus etwa 4 bis 11 Proc. Chlornatrium, 1 bis 4 Proc. Magnesiumsulfat und 5 bis 10 Proc. Endlauge mit nahezu $^1/_3$ ihres Gewichts an Chlormagnesium.

Zusammensetzung zweier Endlaugen, von denen die erste noch der älteren, die zweite der neueren Fabrikation entstammt:

	I. 35,5° B. (1,319 sp. G.)		II. 35° B. (1,313 sp. G.)	
Chlorkalium	1,25	Proc.	1,20	Proc.
Chlornatrium . . .	0,95	„	1,20	„
Chlormagnesium . .	29,50	„	28,05	„
Brommagnesium . .	0,30	„	0,31	„
Magnesiumsulfat . .	2,22	„	3,10	„
Wasser	65,78	„	66,14	„
	100,00	Proc.	100,00	Proc.
1 cbm der Lauge enthält Chlorkalium . . .	16,5 kg		15,75 kg.	

Gewöhnlich läßt man diese Endlauge noch durch ein im Freien befindliches, in Cement gemauertes Bassin mit mehreren Abtheilungen fließen, worin sowohl von der schweren Lauge mechanisch mit weggeführter, wie auch durch weitere Abkühlung ausgeschiedener, meist relativ reiner Carnallit zum Absatz gelangt und von Zeit zu Zeit gesammelt wird.

Die bei der Verarbeitung von 10 000 kg Rohsalz abfallende Endlauge schwankt zwischen 5 bis 7 cbm und gegenwärtig wird der größte Theil derselben auf Brom verarbeitet.

Zerlegung des künstlichen Carnallits.

Der wie beim Chlorkalium zunächst auf über den Krystallisirkästen befindlichen Holzbühnen gut abgetropfte Carnallit wird von hier einem in der Nähe des Carnallit-Lösekessels reservirten Sammelplatz einer sogenannten Lecke zugeführt, wo er beim Anhäufen noch besser abtropft.

Als Lösekessel dient gewöhnlich die einfache in Fig. 28 skizzirte Form, und die Aufstellung geschieht auf einem 130 bis 150 cm hohen Sockel aus Mauerwerk, damit man beim Abziehen der Lösung noch genügend Fall nach den entferntesten Krystallisirkästen zur Disposition behält.

Der Kessel wird dann zur knappen Hälfte mit Wasser erfüllt und dieses durch Einlassen von Dampf eventuell unter vorherigem Vorwärmen mit Abdampf zum Kochen gebracht.

In Schmidtmannshall endigt das Dampfrohr mitten über dem Boden des Kessels in vier nach oben gebogene offene Rohransätze, welche der Flüssigkeit eine kreisförmige Bewegung ertheilen.

Das Eintragen des Doppelsalzes geschieht dann gewöhnlich durch den Arbeiter mittelst der Schaufel, indem das Salz zunächst auf eine in halber Höhe angebrachte Bühne geworfen wird; hier und da besorgt dies auch eine Becherkette.

Auf 1 cbm Löseraum werden etwa 1100 kg künstlicher Carnallit angewandt, doch läßt man dies nach der Jahreszeit um 100 kg auf- und abschwanken und das Salz wird auch hier nicht besonders gewogen, sondern nach der zu erreichenden Dichte und dem Sättigungsgrade bestimmt.

Durch Umrühren wird die Lösung begünstigt und bis zu einer Dichte von 31° B. (1,268 spec. Gew.) gebracht. Das Salz ist hierbei fast vollkommen in Lösung gegangen und es wird nun vor dem Ende des Dampfeinlassens für je 2 cbm des Inhalts etwa 1 Liter einer Kalkmilch von circa 25° B. zugefügt.

Dieser Zusatz geschieht in der Absicht, die geringe Menge in Lösung vorhandenen Eisens auszufällen, weil dieses das auskrystallisirte Chlorkalium in Berührung mit der Luft leicht bräunlich färben könnte; derselbe dient aber gleichzeitig mit zum prompteren Klären der meist durch ein wenig Gyps etwas trüben Lösung.

Die zur Herstellung einer Lösung nöthige Zeit beträgt höchstens eine Stunde und während eines gleichen Zeitraumes überläßt man dieselbe der Klärung, worauf sie in gewöhnlicher Weise in die dazu bestimmten Krystallisirkästen abgezogen wird.

Zusammensetzung von zwei Doppelsalzlösungen, die bei 105° gewogen 31° B. (1,268 spec. Gew.) hatten:

	I.	II.
Chlorkalium . . .	12,54 Proc.	11,26 Proc.
Chlornatrium . . .	3,50 „	5,36 „
Chlormagnesium . .	18,50 „	16,63 „
Magnesiumsulfat . .	0,89 „	2,20 „
Wasser	64,57 „	64,55 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.
1 cbm der Lösung enthält . .	159 kg	142,7 kg Chlorkalium.

Nach drei bis vier Tagen Stehens ist das Chlorkalium (zweites Product) so weit als thunlich auskrystallisirt und wird in gewöhnlicher Weise von seiner Mutterlauge getrennt, welche man zum Unterschiede der vom ersten Producte erhaltenen Mutterlauge als zweite Mutterlauge, auch wohl Raffinatmutterlauge bezeichnet.

Kalt gewogen zeigt dieselbe etwa 30° B. (1,257 spec. Gew.) und hat folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Chlorkalium . . .	4,36 Proc.	3,18 Proc.
Chlornatrium . . .	2,04 „	6,17 „
Chlormagnesium . .	22,48 „	19,09 „
Magnesiumsulfat . .	1,15 „	1,57 „
Wasser	69,97 „	69,99 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.
1 cbm der Lauge enthält . .	54,8 kg	40 kg Chlorkalium.

Früher verwendete man öfters als Zusatz zum Wasser beim Lösen des Doppelsalzes geringe, wohl höchstens bis zu $^1/_4$ des Volumens vom benutzten Wasser herankommende Mengen dieser Mutterlauge zum Lösen des Doppelsalzes und glaubte damit eine stärkere Abscheidung des Chlorkaliums zu erreichen, weil diese Lauge bereits etwas Chlorkalium mitbrachte; jetzt scheint man dies allgemein verlassen zu haben.

Die gewöhnliche und jedenfalls richtigste Verwerthung dieser zweiten Mutterlauge besteht darin, dieselbe der Verdampfung der ersten Mutterlauge beizufügen,

weil sie hierzu durch ihren geringeren Gehalt an Magnesiumsulfat noch geeigneter ist als jene.

Nachstehend folgt die Zusammensetzung eines zweiten Productes im frischen und wasserfreien Zustande:

	Bodensalz		Wandsalz	
	abgetropft	wasserfrei	abgetropft	wasserfrei
Chlorkalium	67,0 Proc.	77,38 Proc.	80,2 Proc.	89,02 Proc.
Chlornatrium ...	13,7 „	15,82 „	7,0 „	7,77 „
Chlormagnesium..	5,3 „	6,11 „	2,6 „	2,88 „
Magnesiumsulfat .	0,6 „	0,69 „	0,3 „	0,33 „
Wasser	13,4 „	—	9,9 „	—
	100,0 Proc.	100,00 Proc.	100,0 Proc.	100,00 Proc.

Auch hier überragt die Quantität des Bodensalzes diejenige des Wandsalzes.

Von der Gesammtausbeute an Chlorkalium betrug die Quantität des zweiten Productes im Beginn der siebziger Jahre ziemlich genau 20 Proc., also nur den vierten Theil des ersten Productes, wie ich erfahre, soll auch gegenwärtig dieses Verhältniß noch annähernd das nämliche sein.

Reinigung des Chlorkaliums durch die Deckoperation.

Wie aus den Seite 118 gegebenen Löslichkeitstabellen hervorgeht, nimmt in niedriger Temperatur die Löslichkeit des Chlorkaliums im Vergleich zu der des Chlornatriums bedeutend ab; hierauf gründet sich das bereits von Balard zur Reinigung des Chlorkaliums angewendete Verfahren.

Als Gefäße dienten hierfür gewöhnlich Bottiche von Holz von 6 bis 14 cbm Inhalt. Frank nahm, um ein mehr gleichmäßiges Abdecken zu begünstigen, solche von viel größeren Dimensionen, deren Höhe ihren Durchmesser bedeutend übertraf.

Gegenwärtig wendet man auch vielfach cylindrische eiserne Gefäße an, giebt im Allgemeinen jedoch solchen von mäßigem Inhalt den Vorzug, weil man es hier besser in der Hand hat, die Berührung der Decklauge mit dem Chlorkalium nach beliebig langer oder kurzer Zeit rasch zu unterbrechen.

Die eisernen Gefäße haben den Nachtheil, daß bei der starken Temperaturerniedrigung, welche die Deckoperation im Gefolge hat, im Winter leichter ein Ausfrieren des Wassers stattfindet, so daß man gezwungen ist, diesem Umstande durch Vorwärmen der Decklaugen vorzubeugen.

Fig. 67 stellt im Maßstabe von 2 cm = 1 m einen hölzernen Deckbottich dar, der wenig über dem eigentlichen Boden mit einem hölzernen oder eisernen Einlegeboden *b* mit Löchern von 1 cm Weite versehen und darüber hinweg mit

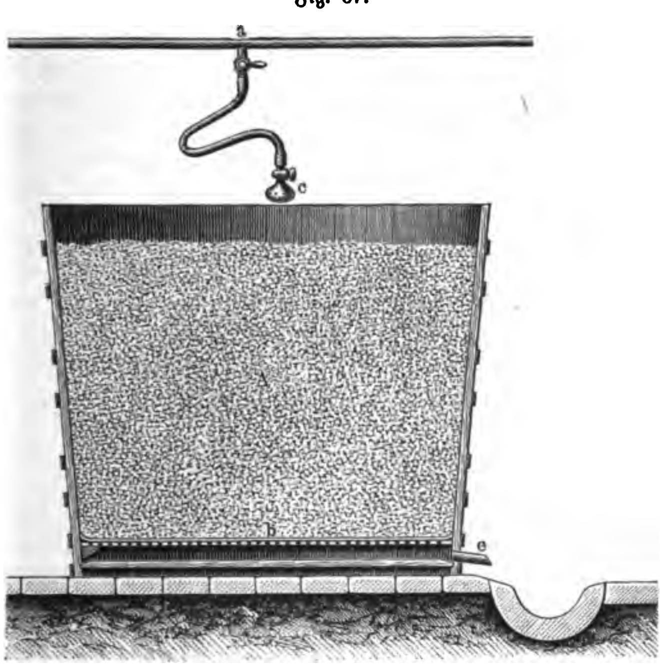
Sackzeug überdeckt ist. Bei Oeffnungen von nur 2 bis 3 mm Weite ist die Anwendung eines Filtergewebes überflüssig.

Statt des Doppelbodens und Filterstoffs wird zweckmäßig ein der Form des Gefäßes genau angepaßtes dichtes Geflecht aus spanischem Rohr zur Verwendung gebracht, welches als Unterlage einen die Circulation der Flüssigkeit nicht behindernden durchbrochenen Lattenboden erhält.

Unterhalb dieser filtrirenden Zwischenlage ist ein Abflußrohr *e*, welches durch einen Holzzapfen verschlossen werden kann.



Fig. 67.



Durch das Rohr *a* kann nach Bedürfniß Lauge oder Wasser zum Decken des in *A* befindlichen Chlorkaliums zugelassen werden, für dessen gleichmäßige Vertheilung der Brausekopf *c* sorgt.

In Neustaßfurt (s. Fig. 68, a. f. S., Maßstab 2 cm = 1 m) ist am Boden des eisernen Deckcylinders *A* eine Oeffnung *a* zum leichten Entleeren des fertig gedeckten Productes frei gehalten, so daß an dieser Stelle also der Lochboden fehlt.

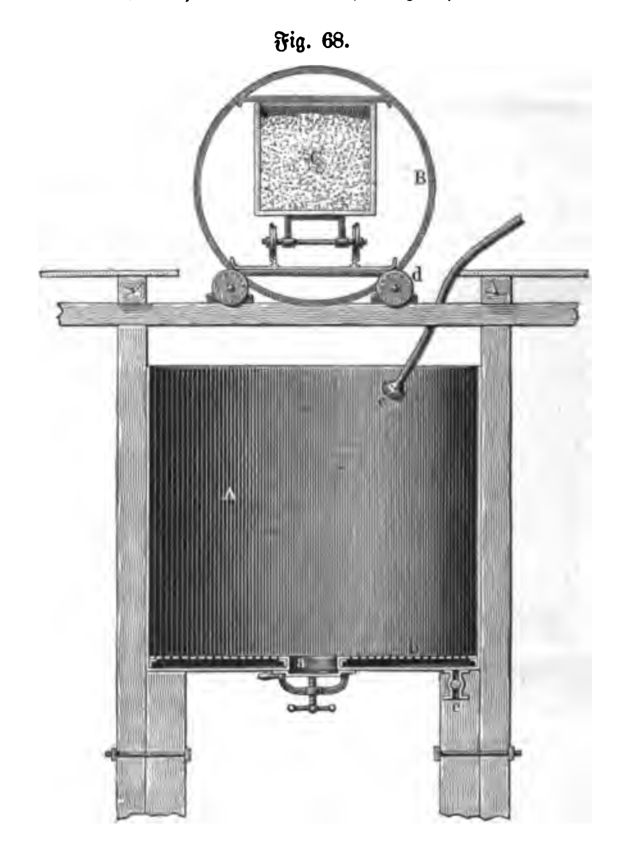
Für das Chargiren der in diesem Falle erhöht aufgestellten Waschcylinder werden die das Chlorkalium zuführenden Förderwagen *C* durch einen mechanischen Aufzug über das Niveau gehoben und durch Einfahren in den auf den Rädern *d* drehbaren Kreiselwipper *B* momentan entleert.

Precht, der im Allgemeinen das sehr richtige Princip befolgt hat, daß mechanische Arbeit sich immer bezahlt macht, sobald nur der dabei abfallende

Dampf nicht weggelassen wird, sondern weiter zur Verwerthung kommt, hat hier die Reibung der an einander hingleitenden Theile des Drahtseiles sehr geschickt durch eine wenig schiefe Stellung der Seiltrommel und der Leitscheibe zu vermeiden verstanden.

Der Brausekopf *c* steht durch ein Gabelrohr mit einem durch ein Schied in zwei Hälften getheilten Laugencylinder in Verbindung, so daß zweierlei Laugen zugelassen werden können, durch ein weiteres Rohr in gleicher Weise aber auch Wasser.

Fig. 68.



Der Abfluß erfolgt durch den am Boden angebrachten Hahn *e*.

Früher wurde das im Deckbottich möglichst hoch aufgefüllte Chlorkalium meist sofort mit Wasser abgespritzt und darauf mit Wasser gedeckt, wobei man dasselbe einige Zeit damit in Berührung ließ. Bei diesem Verfahren ging jedoch, namentlich wenn ein zweites oder drittes Mal mit Wasser gedeckt wurde, ziemlich viel Chlorkalium wieder in Lösung.

Die vorwiegende Nachfrage nach hochgrädigem Chlorkalium brachte später eine sorgfältigere Beachtung dieses Punktes zu Wege und gegenwärtig wird wohl fast allgemein das erste Abspritzen und erste Decken mit Lauge von einer vorher-

gegangenen Deckoperation (Decklauge) vorgenommen, öfters kommt dieselbe sogar ein zweites Mal zur Verwendung.

Gerade bei der Berührung mit frischem Chlorkalium giebt die bereits wieder benutzte sogenannte zweite Decklauge einen guten Theil des aufgenommenen Chlorkaliums wieder ab und nimmt Chlornatrium und andere Salze dagegen auf, so daß sie nun erst als abgenutzt zu entfernen und, wie früher gesagt, als Löselauge zu verwenden ist.

Durch Verbindung der Deckbottiche unter einander durch weite Rohre suchte man bei den Vereinigten chemischen Fabriken zu Leopoldshall diesen Kreislauf der Decklauge nach Art der Shanks'schen Auslaugekästen, siehe Fig. 126, systematisch zu gestalten, scheiterte jedoch daran, daß die Circulation durch die dichten Salzschichten hindurch zu sehr erschwert war.

Die vorherige Anwendung von zweiter Decklauge dient also beim Abspritzen, während dessen das Abflußrohr *e* geöffnet bleibt, zu einer vorbereitenden Reinigung unter Deplaciren der dem Producte noch anhaftenden Mutterlauge.

Bei dem hierauf unter Verschluß der Abflußöffnung *e* vorgenommenen Aussüßen mit der gleichen Decklauge, wobei man von der Lauge gerade so viel aufgiebt, daß das Chlorkalium davon überdeckt wird und dieses höchstens zwei Stunden damit in Berührung läßt, kommt, wie bereits gesagt, aus dieser Lauge etwas Chlorkalium zur Abscheidung.

Unter Form sehr feiner Krystalle ausgefallen, wird dasselbe beim weiteren Decken zunächst wieder gelöst, es beschränkt aber in gleichem Grade die Auflösung frischen Chlorkaliums, so daß der Verlust an diesem geringer wird.

Auf das Absüßen mit zweiter Decklauge folgt eine in gleicher Weise vorgenommene Extraction mit erster Decklauge und nachdem die hierbei entstehende zweite Decklauge möglichst gut abgetropft ist, spritzt man mit etwas Wasser nach, um den Rest derselben zu entfernen.

Hierauf wird mit Wasser gedeckt, wobei man die zwischen einer und zwei Stunden schwankende Zeit der Berührung noch weniger lange andauern läßt, als bei den vorherigen Operationen, damit die hier ganz besonders in Wirkung tretende Temperaturerniedrigung nicht Zeit findet, sich wieder auszugleichen, so lange die Lauge noch über dem Chlorkalium steht.

Die in Folge der Berührung mit Wasser eintretende Temperaturerniedrigung beträgt oft über 10°; sie veranlaßt deshalb die Ausscheidung einer gewissen Quantität Chlorkalium aus der Lösung, an dessen Stelle Chlornatrium aufgenommen wird.

Um diesen Vorgang recht prompt eintreten zu lassen, hat man auch versuchsweise ein Rührwerk in den Deckbottich angebracht, ohne aber dadurch eine den nöthigen Kraftaufwand genügend vergeltende Besserung der Arbeit zu erreichen.

R. Grüneberg empfiehlt, immer möglichst genau zu jedem Decken die gerade zum Lösen des noch vorhandenen Chlornatriums hinreichende Menge Wasser zu nehmen.

Es setzt dies die vorherige Kenntniß der Zusammensetzung voraus und doch ist es kaum möglich, aus dem Deckbottich überhaupt ein dem genauen Durchschnitt entsprechendes Muster zu nehmen, weshalb man in der Praxis auch hiervon ab-

sieht und die Art des Deckens mehr nach dem Ausfall der nächst vorher fertig gewordenen und nach dem Calciniren analysirten Partie der Waare richtet.

War der Reingehalt nicht ganz genügend, so wird meist wohl bereits die Anwendung einer etwas reichlicheren Menge Wasser zum Abspritzen und Decken den Zweck erreichen lassen; nur in seltenen Fällen, wenn besonders hochgrädige Waare hergestellt werden soll, wird noch ein zweites und vielleicht sogar ein drittes Decken mit Wasser nöthig sein.

In gleicher Weise wird zunächst eine Verringerung des Deckwassers indicirt sein, wenn das Product etwas höher im Grade ausfiel als dies gewünscht wurde.

Namentlich nach dem Decken mit Wasser und bei Bottichen von etwas größerer Höhe findet sich oft zwischen den einzelnen Schichten ein 20 und selbst 30 Proc. betragender Unterschied im Reingehalt.

Es liegt dies hauptsächlich mit daran, daß das von oben ankommende Wasser dort auch am kräftigsten seine Wirkung äußert, die beim weiteren Vordringen dann mehr und mehr erschöpft ist, während zu gleicher Zeit die entstandene unreinere Lauge zu Boden sinkt.

Um das zu vermeiden, hat man auch die Deckflüssigkeit von unten ankommen lassen, was aber ungünstig wirkte, indem es die Abtrennung der schweren Lauge durch Verdrängung beim Abfließen behinderte.

Eher würde man wohl durch ein auf jedes Decken folgendes Absaugen der restirenden unreineren Lauge einen günstigen Erfolg erreichen.

Nachfolgende Analysen zeigen die Wirkung des Deckens mit Wasser, wie es früher geschah, wobei die Producte des besseren Vergleichs halber gleich auf den calcinirten Zustand berechnet worden sind.

Erstes Product (Wand- und Bodensalz gemengt).

	Ungedeckt		Nachdem es gedeckt	
	abgetropft	calcinirt	einmal	zweimal
Chlorkalium	54,6 Proc.	62,4 Proc.	73,4 Proc.	82,0 Proc.
Chlornatrium	25,9 „	29,8 „	22,2 „	15,3 „
Chlormagnesium	3,7 „	4,2 „	1,8 „	0,5 „
Magnesiumsulfat	1,6 „	1,8 „	0,8 „	0,4 „
Unlösliche Theile	0,3 „	0,4 „	0,3 „	0,3 „
Wasser	13,9 „	1,4 „	1,5 „	1,5 „
	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Zweites Product (Wand- und Bodensalz gemengt).

	Ungedeckt		Nachdem es gedeckt	
	abgetropft	calcinirt	einmal	zweimal
Chlorkalium	70,90 Proc.	79,58 Proc.	91,25 Proc.	97,60 Proc.
Chlornatrium	11,50 „	12,90 „	6,70 „	1,25 „
Chlormagnesium	4,92 „	5,52 „	0,20 „	0,12 „
Magnesiumsulfat	0,45 „	0,50 „	0,35 „	0,20 „
Unlösliche Theile	0,08 „	0,13 „	0,15 „	0,15 „
Wasser	12,15 „	1,37 „	1,35 „	0,68 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Abgelaufene Decklaugen

	des ersten Productes		des zweiten Productes	
	erste	zweite	erste	zweite
Chlorkalium	8,5 Proc.	11,5 Proc.	8,17 Proc.	13,59 Proc.
Chlornatrium	15,0 „	15,3 „	11,30 „	11,81 „
Chlormagnesium	4,8 „	1,9 „	9,87 „	3,30 „
Magnesiumsulfat	1,2 „	0,8 „	0,56 „	0,20 „
Wasser	70,5 „	70,5 „	70,10 „	71,10 „
	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Sollte besonders hochgrädiges Chlorkalium producirt werden, so verwendete man hierzu nur das zweite Product, oder man fügte auch wohl das Wandsalz des ersten Productes bei, welches dem Gewichte nach immer noch die Hälfte mehr betrug als das zweite Product.

Das Bodensalz des ersten Productes wurde dann nochmals umkrystallisirt, wobei es ebenfalls sehr hochgrädiges Chlorkalium ergab.

Am liebsten werden jedoch beide Producte im Gemenge abgesüßt, weil das Abdecken des kleiner krystallisirten zweiten Productes durch das schöner krystallisirte erste Product erleichtert wird, außerdem hierbei auch keine besonderen Kosten für das Mengen aufzuwenden sind.

Wie früher gesagt, wird gegenwärtig die Art des Lösens modificirt, je nachdem höher oder niedergrädiges Product dargestellt werden soll; durch die Anwendung der chlormagnesiumreichen Löselauge sind auch die auskrystallisirten Producte meist schon etwas reiner, als dies vorher angegeben wurde.

Zwei derartig aus an Thon und Tachhydrit reichem Rohsalz erhaltene Producte, von denen das erste einmal, das zweite zweimal mit Wasser gedeckt worden war, bestanden aus:

	I.	II.
Chlorkalium	84,30 Proc.	98,58 Proc.
Chlornatrium . . .	12,98 „	0,22 „
Chlormagnesium . .	0,19 „	0,07 „
Magnesiumsulfat . .	0,10 „	0,12 „
Calciumsulfat . . .	0,22 „	0,24 „
Unlösliche Theile . .	0,23 „	0,31 „
Wasser	1,98 „	0,46 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Die vom Decken des ersten Chlorkaliums herrührenden Laugen enthielten:

	I.	II.	III.	IV.
Chlorkalium	4,56 Proc.	6,27 Proc.	7,64 Proc.	9,99 Proc.
Chlornatrium	5,59 „	11,09 „	14,91 „	16,65 „
Chlormagnesium. . . .	19,15 „	11,98 „	6,61 „	3,15 „

Dabei rührte Lauge I. vom Abspritzen mit Lauge, II. vom Decken mit solcher, III. vom Abspritzen mit Wasser und IV. vom Decken mit demselben her.

Diese Zusammensetzung läßt erkennen, wie durch die nochmalige Verwendung der Laugen ihr Chlornatriumgehalt zunimmt, so daß dieselben dann nur noch als Löselauge zu verwerthen sind.

Umkrystallisiren der niedergrädigen Producte.

Aus den vorbesprochenen Löslichkeitsverhältnissen geht hervor, daß bei einem Gehalte der Salze von etwa 50 Proc. Chlorkalium deren Reinigung durch die Deckoperation nicht mehr praktisch ist, soweit dieselben also nicht eine Verwendung für Zwecke der Landwirthschaft finden, wird das Umkrystallisiren aus heiß gesättigter Lösung hier besser zum Ziele führen.

Wie früher gesagt, sammeln sich mit der Zeit, theils mechanisch dahin geführt, theils durch nachträglichen Absatz aus den Laugen, in den Rinnen sowie in den Laugenbehältern, Absätze unreinen Chlorkaliums, welche bereits durch ihre schlammige Beschaffenheit zum Absüßen ungeeignet wären.

Die Zusammensetzung einiger derselben ist die nachfolgende:

	Rinnensalz	Bassinsalze		
	I.	II.	III.	IV.
Chlorkalium	53,50 Proc.	45,50 Proc.	42,7 Proc.	58,0 Proc.
Chlornatrium	38,60 „	44,57 „	46,0 „	30,0 „
Chlormagnesium	4,45 „	4,95 „	2,0 „	5,8 „
Magnesiumsulfat	3,95 „	4,30 „	5,6 „	3,8 „
Unlösl. Theile, namentlich Gyps	1,50 „	0,68 „	3,7 „	2,4 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Im Behälter der zweiten Mutterlauge sammeln sich Absätze, die häufig noch reicher an Chlorkalium sind, meist aber ebenfalls einer Reinigung durch Umkrystallisiren bedürfen.

Zu dieser Operation bedient man sich gewöhnlich des Lösekessels für Doppelsalz, der etwa zur Hälfte mit vorgewärmtem Wasser gefüllt wird, welches man durch Zulassen von Dampf zum Kochen bringt, bevor man mit dem Eintragen des gut abgetropften Schlammsalzes beginnt. Man fährt damit unter Nachhülfe durch Umrühren so lange fort, bis sich an der Oberfläche ein Salzhäutchen bildet, welches den Zustand der Sättigung bekundet und (wenn die Flüssigkeit kochend gewogen wird) bei etwa 30° B. (1,257 spec. Gew.) eintritt.

Nun wird der Dampf abgestellt und die Lösung nach genügendem, ein- bis zweistündigem Absetzen in gewöhnlicher Weise in die Krystallisirkästen abgehebert.

Das auskrystallisirte Chlorkalium kommt in Reinheit dem aus dem Doppelsalz gewonnenen gleich, zeigt aber ein viel schöneres Krystallkorn als dieses, welches namentlich bei der früher gebräuchlichen Lösemethode in Bezug auf die Form hinter dem ersten Producte weit zurückstand.

Die hinterbleibende Mutterlauge dient als Löselauge, das Chlorkalium aber wird in der gewöhnlichen Weise weiter behandelt.

Fertigstellung des Chlorkaliums durch Trocknen (Darren) oder Calciniren.

Das in den Deckbottichen gewöhnlich über Nacht gut abgelaufene Chlorkalium wird in die dazu bestimmten Sammelräume, Lecken, gebracht, die, um doppelte Transporte nach Möglichkeit zu vermeiden, sich entweder dicht neben den Deckbottichen oder auch in der Nähe der Trockenvorrichtungen finden.

Durch die größere Anhäufung läuft hier noch eine geringe Menge Lauge ab, so daß es lufttrocken auf einen Gehalt von etwa 7 bis 9 Proc. Wasser kommt.

Nur ausnahmsweise gelangt es in diesem Zustande zum Versandt, da das Wasser Mehrkosten beim Transport verursachen würde und beim Rütteln die Säcke nässen und durchdringen könnte.

Besser geeignet für Transporte wird es durch Centrifugiren (eine derartige Centrifuge siehe Fig. 90, S. 279), welches auch das vorherige Abtropfen auf Bühnen erspart, da hierdurch beliebig große Mengen dabei befindlichen Wassers sofort bis auf etwa 5 Proc. desselben ausgeschleudert werden.

Da bei einem längeren Transport auch dieses Mehrgewicht noch in die Wage fällt, war bei Leisler & Townsend, welche Centrifugen verwendeten, noch eine supplementäre Trocknung auf sogenannten Trockentischen eingerichtet, welche den Wassergehalt auf 2 Proc. reducirte.

Hierzu waren zwei kräftige schmiede- oder gußeiserne Böden von etwa 8 qm Oberfläche durch ein gewalztes oder gegossenes Randstück in 6 bis 8 cm Abstand mit einander durch Schrauben oder Niete verbunden. Zwischen den entstandenen Hohlraum trat in einem Falle der von der Verdampfung mittelst Dampf, im anderen Falle der von der Maschine abgehende Retourdampf an einem Längsende ein und entwich am anderen Ende nebst dem condensirten Wasser, wobei der Maschinendampf dort in einem weiteren Rohr noch mit einem Strahl kalten Wassers zusammentraf und für die Dampfkessel verwerthet wurde.

Das in 3 bis 5 cm dicker Schicht auf diese Darrplatten aufgebrachte Chlorkalium kam nach 2- bis 3maligem Wenden mittelst Rechens und Schaufel auf 1 Proc. Wassergehalt herab und konnte bei längerem Liegen auch gänzlich wasserleer gemacht werden.

In noch einfacherer Weise war in dem Neubau der früher Ziervogel-Tuchen'schen Fabrik durch Bedecken der neben einander nach dem Schornstein hingeleiteten Feuerzüge der Dampfkessel und Verdampfpfannen, mittelst flach mit einander vernieteter schmiedeeiserner Platten eine größere verwerthbare Trockenfläche gewonnen, auf welcher die Arbeiter in Holzschuhen das Chlorkalium bequem ausbreiten und wenden konnten.

Die am allgemeinsten benutzte Trockenvorrichtung bildeten während längerer Zeit die Calciniröfen, welche nach dem Princip der Flammöfen construirt in Staßfurt zuerst durch Frank eingeführt wurden.

Die Fig. 69 a. b. und 70 zeigen im Maßstabe von 18 mm = 1 m einen solchen im verticalen Längsschnitt, Horizontalschnitt und Querschnitt.

Die Braunkohlenfeuerung ist ähnlich wie die in Fig. 42, S. 180, die für einen Calcinirofen bestimmt war.

Die Asche wurde hier direct unter dem Roste vorgezogen, weil der gemeinschaftliche Aschencanal zu fern lag.

Fig. 69 a.

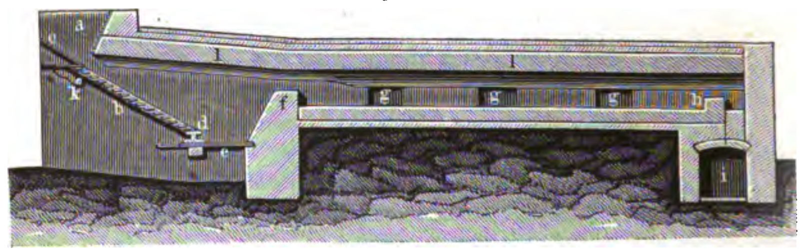


Fig. 69 b.



Die Feuerluft streicht über die Feuerbrücke *f* hinweg unter dem Gewölbe *l* hin und durchzieht den Ofen, worauf sie über die Brücke *h* hinweg durch die beiden Züge *i* in den nach dem Schornstein führenden Fuchs einfällt.

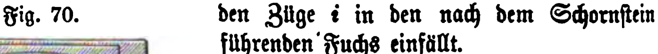


Fig. 70.



Die Umgebung des Feuerraumes, die Feuerbrücke und das Gewölbe werden in feuerfestem Material ausgeführt, bei der Sohle *m* des Arbeitsraumes kommt es mehr auf Zähigkeit desselben an.

Nachdem der Ofen zur Dunkelrothgluth erhitzt ist, wird durch die Arbeitsthüren *g* die Sohle *m* gleichmäßig mit einer 7 bis 10 cm dicken Schicht des Chlorkaliums überdeckt und dieses durch öfteres Durcharbeiten und Wenden mittelst der in 1/50 der natürlichen Größe dargestellten Werkzeuge, des Meißels (Fig. 71), der Harke oder des Krähls (Fig. 72) und der Kratze oder Krücke (Fig. 73) soweit zur Trockene gebracht, daß es beim Herausziehen mittelst der Krücke kaum noch Wasserdämpfe von sich giebt.

Bei vollkommen staubiger Trockene würde durch den lebhaften Zug der Feuerluft zu viel Chlorkalium weggeführt werden.

Der nicht unbedeutende Verlust durch Verstäuben und die je nach der sorgsameren Behandlung des Feuers 0,1 bis 0,4 Proc. betragende Verunreinigung durch Flugasche haben gegenwärtig mehr und mehr die Calciniröfen zu Gunsten

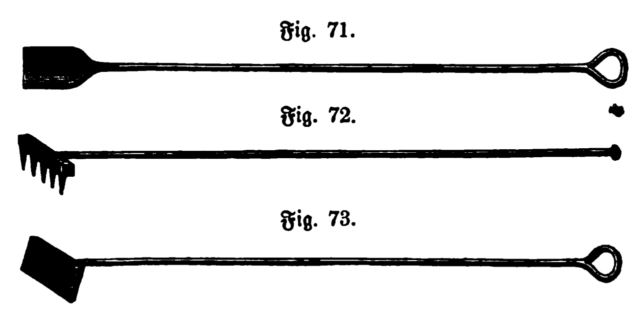


Fig. 71.

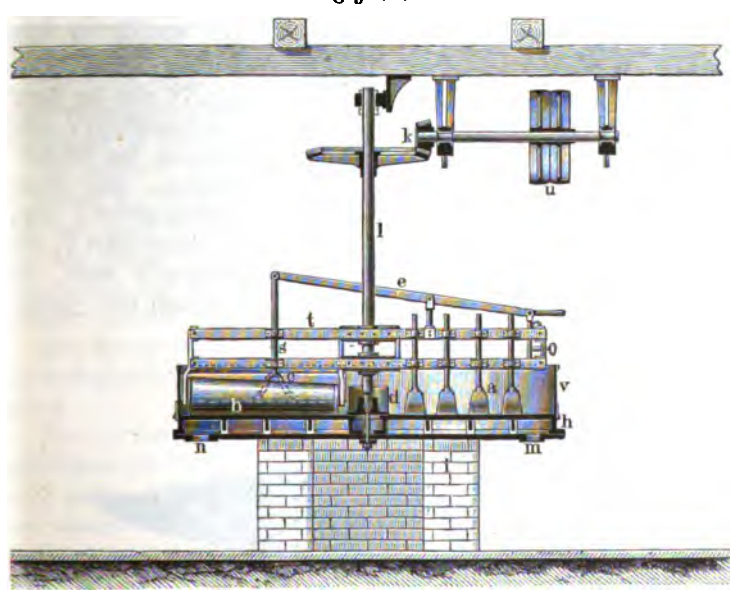
Fig. 72.

Fig. 73.

mechanisch arbeitender Darrvorrichtungen aufgeben lassen, so daß sie zur Zeit nur noch für das Calciniren der Düngesalze in unbestrittenem Gebrauch sind.

Die am meisten verbreitete der neuen Einrichtungen besteht in den aus der Salpeterindustrie entlehnten, kreisförmigen, durch Dampf geheizten Darrplatten,

Fig. 74.



welche zuerst bei Thörl & Heidtmann, jetzt Harburg-Staßfurter Chemische Fabrik in Anwendung kamen.

Ein diesen ähnliches, aber vollkommeneres Modell, das von der Maschinenfabrik und Eisengießerei von G. Sauerbrey in Staßfurt angefertigt wird, bringt die Fig. 74 im Maßstabe von 2 cm = 1 m.

Auf dem Sockel *i* steht die Darrplatte *h* aus zwei durch einen Zwischenring horizontal zusammengeschraubten Gußplatten, zwischen denen ein freier Raum für den Dampf gewonnen ist, welcher so die ganze benutzbare Bodenfläche auf einmal bestreicht.

Wird Retourdampf der Betriebsmaschine verwendet, so tritt derselbe bei *m* direct ein, bei directem Dampf ist jedoch dort erst ein Reducirventil einzuschalten, um den Druck desselben gleichmäßig auf einer gewissen Höhe zu erhalten.

Die Austrittsöffnung *n* wird mit einem nur Wasser durchlassenden Ausblaseventil versehen.

In der Mitte der Platte ruht in einem von der Blechhaube *d* überdeckten Spurlager die senkrechte Welle *l*, welche durch das Zahnradvorgelege *k* den durch Nabe und Keil gehaltenen schmiedeeisernen Rahmen *t* herumführt.

Dieser Rahmen dient nach einer Seite als sogenannte Pflugschar, indem er eine Anzahl den Boden berührende Vertheilungsmesser (Pflüge) *a* trägt; nach der anderen Seite ist eine Vertheilungswalze *b* und der durch die Hebelvorrichtung *e* und die Führung *s* regierte Ausstreicher *c* an demselben angebracht.

Die Fig. 75 bis 77 zeigen im vergrößerten Maßstabe Theile der in der Harburg-Staßfurter Fabrik seit etwa 15 Jahren benutzten Darrplatten; Fig. 75 ein Stück des Rahmens mit einer den vierkantigen Stiel des Pfluges *a* fassenden Stellvorrichtung *p*, *o*, *g*; Fig. 76 eins der spaltförmigen Zapfenlager *r*, welche als Führung der Walze dieser erlauben, über Hindernisse hinwegzugleiten; Fig. 77, der Ausstreicher *c*, der nach der Beendigung des Trocknens vor der Walze herabgelassen wird, um das Chlorkalium alles nach dem Rande hinzuleiten, wo es nach dem Ziehen eines

Fig. 75. Fig. 76.

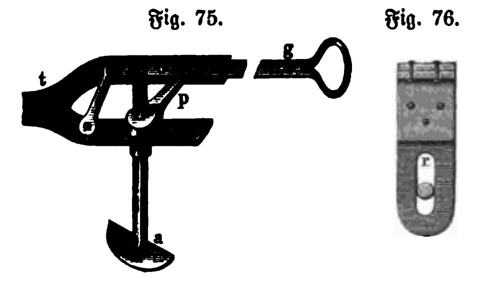
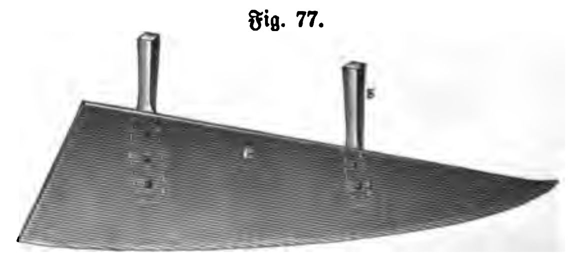


Fig. 77.



Schiebers durch eine kurze Rinne hindurch direct den Weg in den untergehangenen Sack findet.

Während des Beschickens mit je 60 kg gut abgetropftem Chlorkalium bleibt die Welle ebenfalls in Gang, um das Salz leichter zu vertheilen.

Ein Apparat von den dargestellten Dimensionen genügt in der Harburg-Staßfurter Fabrik, um 2000 bis 2500 kg Chlorkalium in 24 Stunden zu trocknen.

Statt der Gußplatten wendete Langbein in der Concordia kräftige schmiedeeiserne Cylinder von 40 cm Wandhöhe an, in die in gleicher Weise Retourdampf der Maschine oder directer Dampf eingelassen wird.

An Stelle der gußeisernen Walze findet sich hier nur eine hölzerne, um ein Zerkleinern des natürlichen Salzkorns möglichst zu vermeiden und so dem Ansehen der Waare nicht zu schaden.

Hier genügten sieben derartige Apparate von theils 2 m, theils 2,5 m Durchmesser, um täglich 20 000 bis 25 000 kg Chlorkalium zur Trockene zu bringen.

In Schmidtmannshall hat Hugo für die vorhandenen 26 Trockenplatten ebenfalls Böden aus Schmiedeeisen den Vorzug gegeben, deren Wärmeabgabe doch eine etwas bessere ist als bei Gußeisen, da die Leistung eines dieser Apparate bei 2,5 m Durchmesser 4800 kg pro Tag betragen hat.

Die untere Platte hat hier eine Stärke von 1,5 cm, die obere aber von reichlich 2,5 cm; beide sind durch einen zwischengreifenden Gußrand verbunden, außerdem aber noch durch eine Anzahl beide Platten verbindender und oben versenkter Nieten versteift.

Erhalten diese Nieten von oben her eine feine centrale Bohrung, so zeigt ein Feuchtwerden an dieser Stelle sofort das etwaige Reißen eines derselben.

Eine Schattenseite der vorbeschriebenen Trockenvorrichtungen liegt in den auf den geheizten Bodenplatten sich bildenden Krusten, die dem weiteren Durchdringen der Wärme ein Hinderniß in den Weg legen.

Bei jedem frischen Aufgeben eilt die im Salze noch vorhandene Lauge durch die dort vorwiegende Verdunstung der Bodenplatte zu und verkittet, breiig werdend, vorzugsweise die im Chlorkalium vorhandenen feineren Theile.

So erklärt es sich, daß diese Krusten, welche wenigstens einmal am Tage mit Meißel und Hammer entfernt werden müssen und als Darrknorpeln bekannt sind, meist nur 70 bis 74 Proc. Chlorkalium, daneben aber oft 6 bis 8 Proc. Gyps und Magnesiumsulfat, sowie 1/2 Proc. Chlormagnesium und für den Rest Chlornatrium enthalten, also eine von dem verarbeiteten Chlorkalium sehr abweichende Zusammensetzung haben.

Die Menge dieses Abfallproductes, welches als Düngesalz zu verwerthen ist, oder umkrystallisirt werden muß, beträgt 1 bis 3 Proc. des getrockneten Chlorkaliums.

Der hierdurch veranlaßte bedeutende Wärmeverlust, sowie das Risico des Beschädigens der Bodenplatten beim Entfernen der Krusten, dem namentlich die von Gußeisen ausgesetzt sind, hat die Firma G. Sauerbrey zur Erfindung einer automatischen Schabevorrichtung gebracht (D. R.-P. Nr. 24 080 vom 13. October 1882, siehe Abbildung in Dingl. pol. J. 252, Fig. 6 bis 9, auf Tafel 6).

Dieselbe besteht in zwei Abkratzsticheln, welche an einen Schlitten befestigt, während der kreisförmigen Drehung des Vertheilungsapparates, automatisch und in langsamer Wiederholung den Weg quer über die Bahn zurücklegen. Der Schlitten selbst läuft auf einem Bett (Support) von Gußeisen, welches an der die Vertheilungswalze tragenden Hälfte des schmiedeeisernen Rahmens befestigt

ist; ebenda ist auch eine Schraubenspindel drehbar aufgehangen und eine auf dieser sitzende Mutter übernimmt die Führung des Schlittens.

Diese Schraubenspindel trägt an ihrem über den Rand der Platte wegreichenden Ende ein sechsstrahliges Sternrad, welches durch eine Feder zwar fest an der Spindel haftet, wohl aber auf dieser selbst sich eine kleine Strecke vor- und zurückbewegen kann.

In der einen Stellung, die es hier einnehmen kann, schlägt es bei jeder Drehung der senkrechten Welle l (Fig. 74) und des Rahmens t mit dem obersten Strahl des Sternes an einen an dem Rande des Apparates befestigten Arm, welcher hierdurch je $^1/_6$ Umdrehung des Sternrades und mit ihm der Spindel veranlaßt.

So gelangt die Mutter und der von ihr geführte Schlitten allmählich von der Peripherie nach dem Centrum; durch Berührung eines dort befindlichen Fingers setzt dieselbe eine mit dem Sternrade durch eine Schelle verbundene Stoßstange in Bewegung, welche nun unterstützt von einem Hebel mit Wurfgewicht dem Sternrade die andere Stellung anweist.

Hiermit wird dieses aber nicht mehr von dem früheren Arm, sondern von einem tiefer angebrachten und zwar an seinem untersten Strahl getroffen.

Die Sechsteldrehung mit jeder Tour der Axe wird also nun nach der umgekehrten Richtung erfolgen und der Schlitten mit den Abkratzsticheln die Bahn vom Centrum nach der Peripherie zurücklegen, an deren Ende er wiederum durch einen gleichen Finger zurückverwiesen wird.

Dergestalt legen die der Platte möglichst genäherten Schneiden der Abkratzstichel fortdauernd einen spiralförmigen Weg auf derselben zurück und lassen die Bildung dickerer Krusten nicht aufkommen.

Das Entstehen dünnerer Krusten werden sie dagegen bei ihrer langsamen Bewegung nicht verhindern können und da diese unreiner sind als das übrige Chlorkalium, wird man wohl gut thun, dieselben durch Sieben zu entfernen.

Der Preis eines in Fig. 74 skizzirten Darrapparates stellt sich auf 1875 Mk., mit Schabevorrichtung beträgt derselbe etwa 2375 Mk.

Eine zweite Art mechanischer Trockenplatten mit directer Feuerung durch Braunkohlen ist in dem Neu-Staßfurter Werke zur Anwendung gekommen; es sind dies die etwas veränderten Thelen'schen Trockenapparate (D. R.-P. Nr. 10 336 vom 27. Novbr. 1879 nebst zwei früheren Patenten der Cl. 62, Nr. 771 vom 4. Septbr. 1877 und Nr. 7861 vom 25. Januar 1879), welche zuerst in der Chemischen Fabrik Rhenania zu Stollberg aufkamen, wo ich dieselben 1882 für das Trocknen der Soda und Ausschöpfen dieser beim Verdampfen in bester Weise functioniren sah (siehe Lunge, Sodaind. 442; Chem. Ind. 1880, 237; Dingl. pol. J. 236, 471; Wagner's Jahresb. 1878, 375).

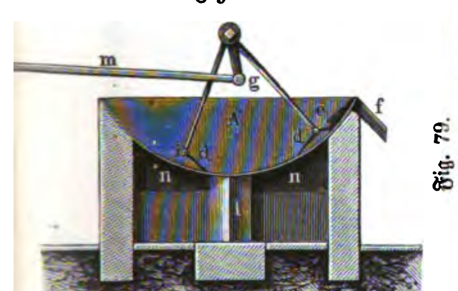
Aus Gußeisen durch Verschrauben von drei Längsabschnitten a' a'' a''' und zwei Giebelplatten b gewonnen, stellen diese Pfannen A in Fig. 78 und 79 (Maßstab 15 mm = 1 m) eine Mulde dar, die in Stollberg im Querschnitt einem Halbkreise, hier aber nur einem drittel Kreise entspricht.

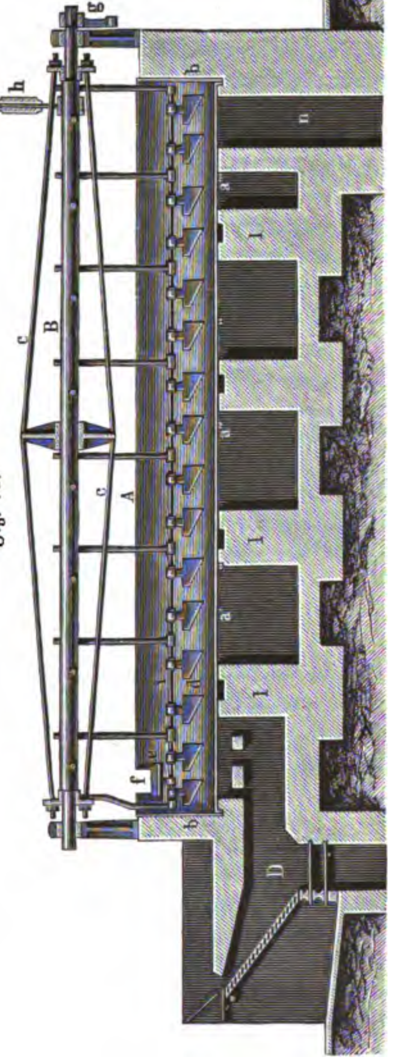
Die Welle *B* mit verstärkenden Strebestangen *c* trägt zwei Reihen frei hängender Schaufeln oder Krätzer *d*, die sich in ihrer Stellung gegenseitig ergänzen, daher die gesammte Bodenfläche bestreichen und durch geeignete Neigung das an einem Ende eingetragene Salz allmählich bis zum anderen Ende vorwärts schieben, ohne ein Aufbacken desselben zu Stande kommen zu lassen.

Dort hebt eine Schaufel ohne Boden *e* das trockene Salz an einer Seite des Randes in die Höhe und läßt es durch eine daselbst angebrachte Schurre *f* einem Elevator zugleiten, welcher es dem Verpackungsraume zuführt.

Vermittelt wird diese Bewegung durch die Kurbel *g*, welche von dem Excenter eines Zahnrades hin- und

Fig. 78.





hergeführt wird, indem die übertragende Excenterstange *m* so kurz gehalten ist, daß eine kreisförmige Drehung der Kurbel nicht zu Stande kommen kann, wobei das Wurfgewicht *h* beim Beginn der rückgängigen Bewegung unterstützend eintritt.

Die Braunkohlenfeuerung *D* mit den früher näher beschriebenen Theilen läßt die Feuerluft, zunächst nur durch ein durchbrochenes Gewölbe etwas abgehalten, völlig frei unter der von den Pfeilern *l* getragenen Pfanne dahin schreiten und bei *n* in den Fuchs fallen.

In Fig. 78 ist der Pfeiler *l* von der Feuerung aus gesehen dargestellt, um auch die Abgangsöffnung zu zeigen, die Pfanne selbst aber umgekehrt.

Die Fig. 80 bis 82 bringen im Maßstabe von 20 cm = 1 m die Krätzer *d* und die hohle Schaufel *e* und zeigen die Art der Aufhängung an der Führungsstange *i*, sowie ihr Hingleiten auf dem Pfannenboden *k*.

Auch hier bildet sich, wie bei den flachen Trockenbarren angegeben, aus den Bestandtheilen der im Salze vorhandenen Lauge, namentlich von der Eintragsstelle her, in der ersten Hälfte der Pfanne allmählich eine harte Kruste, welche dem Durchdringen der Wärme hinderlich ist und deshalb am Ende jeder Schicht entfernt werden muß.

Entgegen der Stollberger Einrichtung hat Precht durch spätere Umkehr der Schaufeln die Eintragsstelle des Chlorkaliums an den vom Feuer entferntesten Giebel verlegt, so daß nun die Substanz naturgemäß der Heizung entgegengeht und in der Nähe der Feuerung, wo diese ohnedies nachtheilig für den Pfannenboden werden könnte, die Krustenbildung am geringsten ist.

Das Tempo des Eintragens entscheidet über den Grad der Trocknung, den man bis zur vollkommenen Wasserleere treiben kann, bei gewöhnlicher Waare aber bis zu etwa 2 Proc., bei hochgrädiger bis zu 0,5 Proc. bringt.

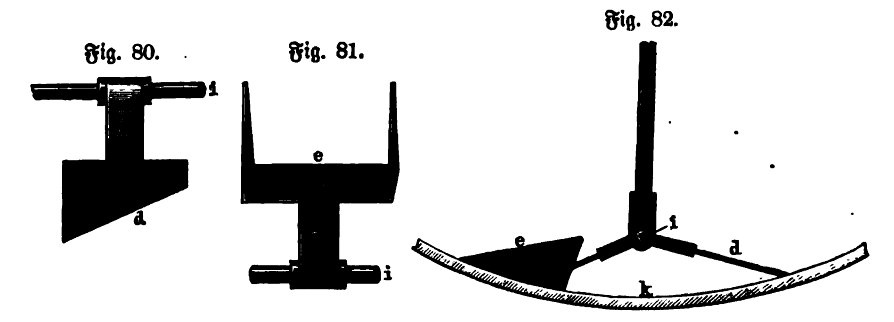


Fig. 80. Fig. 81. Fig. 82.

Ein Apparat von obigen Dimensionen vermag im Durchschnitt 15 000 kg Chlorkalium in 24 Stunden zur Trockene zu bringen.

Der für die Trocknung benöthigte Kohlenbedarf läßt sich für diesen Apparat wie für die Calciniröfen auf etwa 8 bis 10 Proc. des Gesammtverbrauchs annehmen.

Verpackung des Chlorkaliums. Man läßt dem Verpacken des Chlorkaliums in Säcke gern eine kurze Lagerung in einem trockenen aber kühlen Raume vorhergehen, wobei das Chlorkalium unter Aufnahme einer geringen Menge Feuchtigkeit einen gewissen Gleichgültigkeitszustand gegenüber solcher annimmt.

Noch warm verpackt nehmen die äußeren Theile auf dem Transporte begierig Feuchtigkeit auf, die bei einer späteren Musternahme gefunden und bemängelt wird, ohne daß dabei dem hierdurch entstandenen Mehrgewicht Rechnung getragen wird.

Des gleichmäßigeren Kornes halber läßt man fast allgemein vorher das trockene Chlorkalium noch durch leichte Walzen oder eine kleine Mühle mit weit gestelltem Ausfallspalt, oder auch durch ein Sieb hindurch passiren, um etwaige Klumpen zu zerkleinern oder zurückzuhalten.

Fig. 83.

Das Sieben geschieht auch wohl vor dem Mahlen entweder mittelst eines schräg gestellten Durchwurfs oder eines drehbaren Cylindersiebes von 6 bis 8 mm Maschenweite. Hinterbliebene Klumpen werden dann mittelst einer hölzernen Stampfe oder eines Walzwerkes zerkleinert und dem übrigen Producte gleichmäßig beigemengt.

Bei den mit einer Walze versehenen mechanischen Trockenplatten ist eine derartige Vorbereitung überflüssig.

Im Beginn der Fabrikation geschah der Versandt des Chlorkaliums noch in Fässern, gegenwärtig ausschließlich in Jutesäcken aus der in Indien gewonnenen Faser der zu den Tiliaceen (Linden) gehörigen Pflanzen Corchorus capsularis W. und Corchorus oblitorius W.[1]).

Die Beförderung in Säcken bietet den doppelten Vortheil der größeren Billigkeit, bei leichterer Verfrachtung und einem wesentlich geringeren Frachtsatz.

Je leichter und lockerer das Chlorkalium ist, desto weiter müssen die gewöhnlich für 100 kg desselben bestimmten Säcke sein, deshalb hat meist jede Fabrik ihre eigenen ausprobirten Maße für dieselben.

Jeder Posten fertiger Waare wird nach dem Sacken immer sofort gewogen und bemustert.

Die Probenahme geschieht bei noch offenem Sack oder nachdem dieser zugenäht mittelst des Probestechers Fig. 83, welcher in eine massive Spitze auslaufend die Maschen des Sackes auseinanderschieben läßt, ohne sie zu zerreißen, so daß sich dieselben mit zwei Fingern wieder in die richtige Lage bringen lassen, nachdem der im Inhalte nach rechts und links gedrehte Probestecher gefüllt zurückgezogen ist.

Die Analyse des über alle Säcke genommenen gut gemengten Musters ergiebt den Durchschnittsgehalt der betreffenden Partie.

Zusammensetzung des fertigen Chlorkaliums.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
			Proc.			
Chlorkalium	80,85	89,78	82,00	96,5	84,30	98,58
Chlornatrium	16,25	8,10	16,00	2,0	12,98	0,22
Chlormagnesium	0,20	0,10	0,40	0,2	0,19	0,07
Magnesiumsulfat	0,59	0,33	0,30	0,2	0,10	0,12
Calciumsulfat	0,18	0,27	0,25	0,3	0,22	0,24
Unlösliche Theile	0,33	0,32	0,15	0,2	0,23	0,31
Wasser	1,60	1,10	0,90	0,6	1,98	0,46
	100,00	100,00	100,00	100,0	100,00	100,00

[1]) Die Einfuhr derselben betrug in:

Europa	1865 . . . 105 448 000 kg		Deutschland	1880 . . . 1 756 400 kg
	1871 . . . 172 633 000 „			1882 . . . 2 360 100 „
	1879 . . . 237 968 000 „			1884 . . . 3 379 900 „

I. und II. stammen von Staßfurter Chlorkalium, welches ich 1869 in Frankreich auf Potasche verarbeitete, III. und IV. entsprechen der Zusammensetzung des 1873 von der Staßfurter chemischen Fabrik dargestellten Chlorkaliums, V. und VI. wurden 1884 in einer Fabrik gewonnen, deren Rohsalz zur Zeit reich an Thon und Tachhydrit ist.

Handelsverhältnisse.

Der Verkauf des Chlorkaliums geschah früher entweder direct durch den Fabrikanten oder durch die Vermittelung von Agenten, die gewöhnlich ein Procent des Kaufpreises der Waare an Provision erhielten.

Seit October 1883 und vorläufig gültig bis Ende 1888, bildet ein Verkaufssyndicat, dessen Sitz in Staßfurt ist, das Mittelglied zwischen den Producenten und Käufern, dem auch die Agenten ihre Aufträge übermitteln.

Für den Verkauf sind von dem Syndicat nachfolgende (S. Chem. Ztg. 8, 42 u. 273) Bedingungen festgestellt worden:

Das Chlorkalium wird in guter, marktgängiger Waare je nach Wunsch mit einem Minimalgehalte von 75, 80, 85, 88, 90, 95, 96, 97 und 98 Proc. Chlorkalium geliefert; ein etwaiger Maximalgehalt muß erst besonders vereinbart werden.

Der Normalpreis ist gültig für die Waare von 80 Proc. Gehalt an Chlorkalium; der Preisaufschlag für die Marken über 80 Proc. Reingehalt ist bei dem derzeitigen Rohsalzpreise wie folgt festgesetzt: 85 Proc. = 10 Pf., 88 Proc. = 20 Pf., 90 Proc. = 30 Pf., 95 Proc. = 50 Pf., 96 Proc. = 60 Pf., 97 Proc. = 70 Pf., 98 Proc. = 90 Pf., wobei dann wieder auf Basis von 80 Proc. des vorhandenen Chlorkaliums der Preis berechnet wird, wie dies aus dem Verkehr mit den Salpeterfabriken in Staßfurt zum feststehenden Gebrauch geworden ist [1]).

Früher als man sich weniger der Darstellung hochgrädiger Waare befleißigte, war der Preisunterschied dieser im Vergleich zur achtziger Waare ein wesentlich höherer, so betrug derselbe noch 1877 für 85 Proc. 30 Pf., für 90 Proc. 65 Pf., für 95 Proc. 1,75 Mk. und für 98 Proc. 1,95 Mk. pro 100 kg und 80 Proc. des im Product vorhandenen Chlorkaliums.

Nach einer Veröffentlichung berechnete das Syndicat im Juni 1885 die 100 kg des Chlorkaliums von 80 Proc. Reingehalt zu 13,60 Mk., nach den oben angegebenen Preisdifferenzen stellen sich also 80 Proc. Chlorkalium in der Waare von 98 Proc. Reingehalt pro 100 kg auf 14,5 Mk. Jedoch sollen diese Preise nur bei einer bis zum Schlusse des Jahres 1885 mindestens 50 000 kg betragenden Abnahme gültig sein; bei einer Abnahme von unter 5000 kg wird

---

[1]) Zur Herstellung von 100 Thln. Salpeter sind ungefähr 80 Thle. Chlorkalium nöthig.

obiger Preis um 60 Pf., bei 5000 bis 10 000 kg um 40 Pf. und von da ab um 20 Pf. pro 100 kg und 80 Proc. Reingehalt erhöht.

Diese Preise verstehen sich immer mit Sack, franco Waggon, Bahnhof Staßfurt, Netto Casse ohne Discont.

Ueber die Preisbewegungen des Chlorkaliums von 80 Proc. Reingehalt in früheren Jahren siehe S. 113.

Die Nebenbestandtheile betreffend kann beim Syndicat ausbedungen werden, daß das Chlorkalium nicht über 2 Proc. Feuchtigkeit enthalten darf, daß von 80 Proc. Reingehalt ab der Gehalt an Magnesia nicht höher als 0,21 Proc., entsprechend 0,5 Proc. Chlormagnesium, sein darf; beides jedoch nur, wenn kein Maximalgehalt an Chlorkalium garantirt ist.

Für den Kochsalzgehalt kann ausgemacht werden, daß derselbe bei Waare von 96 Proc. Reingehalt 3 Proc., bei solcher von 97 Proc. 2 Proc. und bei solcher von 98 Proc. 1 Proc., in besonderen Fällen sogar $^1/_2$ Proc. nicht überschreite, wobei jedoch der Chlorkaliumgehalt immer nur als Minimalgehalt angenommen wird.

Ein vereidigter Beamter des Syndicats ist bei dem Verwiegen und der Probenahme gegenwärtig, doch steht es auch dem Käufer frei, sich dabei vertreten zu lassen und ein Muster zum eigenen Gebrauch zu fordern.

Die vom Syndicat genommenen Proben werden drei Monate lang aufbewahrt.

Die Analyse derselben wird zuerst vom Lieferanten durchgeführt, darauf von zwei vereideten Chemikern des Syndicatlaboratoriums controlirt.

Der mittlere Befund der beiden letzteren Analysen gilt als maßgebend für die Berechnung; jedoch werden die Analysen wiederholt, falls sich Differenzen von mehr als 0,3 Proc. Chlorkalium finden.

Ueber die Ausführung der Analyse der Kaliproducte siehe später.

Der Wirklichkeit entsprechend kommt der gesammte aufgefundene Kaligehalt als Chlorkalium in Rechnung, da vorhandene Schwefelsäure dem Magnesiumsulfat und Calciumsulfat zugehört, was früher öfters zu Differenzen zwischen dem Käufer und Verkäufer Veranlassung gegeben hat; freilich ist hierbei Normalwaare angenommen, denn wo Schoenit-Mutterlaugen mit verarbeitet wurden, kann auch Kaliumsulfat im Chlorkalium vorkommen, wie dies früher gesagt wurde.

Als Emballage werden neue, dauerhafte Jutesäcke von circa 100 kg Inhalt verwendet, für welche der Syndicatsausschuß die Normen festsetzt.

Will der Käufer Säcke stellen, so müssen diese in gutem Zustande 14 Tage vor dem Lieferungstermin dort angelangt sein, worauf dieselben mit 40 Pf. pro 100 kg der Waare vergütet werden.

Ueber den **Verbrauch** des Chlorkaliums wurde bereits S. 99 bis 104 mancherlei gesagt, hier sei noch hinzugefügt, daß für die Fabrikation des Salpeters und Alauns das Product von 80 bis 85 Proc. Reingehalt am meisten Verwendung findet, während für die Darstellung der Potasche, des schwefelsauren und chlorsauren Kalis meist ein über 95 procentiges, öfters sogar ein über 98 procentiges Chlorkalium bezogen wird.

Es betrug die Gesammtproduction an Staßfurter Chlorkalium:

1878 . . . 110 760 900 kg	1882 . . . 153 356 650 kg
1879 . . . 92 401 800 „	1883 . . . 146 200 000 „
1880 . . . 96 831 750 „	1884 . . . 112 950 000 „
1881 . . . 115 266 450 „	

Für 1885 hatte das Syndicat eine Production von 92 100 000 kg Chlorkalium in Aussicht genommen, wovon bis Ende Mai 81 752 250 kg verschlossen waren.

Erkennung und Gehaltsbestimmung des Chlorkaliums sowie in Betracht kommender Salzgemenge.

Die Salze des Kaliums sind beim Erhitzen meist leicht schmelzbar und geben auf Kohle geglüht häufig alkalische Rückstände.

Eine im Oxydationsfeuer geblasene, braune, nickeloxydhaltige Boraxperle wird durch zugefügte Kaliumsalze violett gefärbt

Am Platindraht geschmolzen färben dieselben die Weingeist-, Gas- oder äußere Löthrohrflamme bläulich-violett.

Natronsalze, schon in geringer Menge, verdecken diese Färbung, die aber wieder sichtbar wird, sobald man durch blaues Kobaltglas oder ein mit Indigolösung, Kupferoxyd-Ammoniak u. s. w. gefülltes Hohlprisma die intensiv gelben Strahlen der Natronflamme absorbiren läßt. Caesium und Rubidium färben die Flamme ebenfalls violett, Lithium carminroth.

Das beste Mittel zur Erkennung dieser Stoffe neben einander bietet der Spectralapparat.

Das Spectrum des Kaliums kennzeichnet sich durch zwei Linien, deren eine roth, die andere violett ist; das des Natriums durch eine helle gelbe Linie; das des Lithiums durch eine scharf hervortretende rothe und eine lichtschwache, orangegelbe Linie; das des Rubidiums durch zwei rothe und zwei violette Linien, die je neben einander liegen; das des Caesiums durch zwei reinblaue Linien, endlich das des in seinen Salzen mehrfach ähnlichen Thalliums durch eine grüne Linie.

Der Beobachtung durch das Spectroskop muß bei den selteneren Stoffen meist eine concentrirende Abscheidung vorhergehen.

So kann Lithium durch die Schwerlöslichkeit seines Carbonats und Phosphats in Wasser, oder durch die Leichtlöslichkeit seines Chlorids in einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether von den übrigen Alkalimetallen getrennt werden.

Hammerbacher (Inauguraldissert. Erlangen 1873), der die Staßfurter Mineralien auf jene selteneren Stoffe untersuchte, fand abweichend von Anderen kein Lithium in denselben, wohl aber in einzelnen Rubidium, Caesium und Thallium. (In den Kaluszer Salzen war Lithium noch beim Sylvin vor-

handen, siehe S. 72.) Derselbe arbeitete nach dem Verfahren, das Böttger (Journ. f. prakt. Chem. 91, 126) für die Mutterlaugen der Nauheimer Soole anwandte.

500 Gramm rother Carnallit wurden unter gutem Zerreiben des unlöslichen Antheils mit einem Liter Wasser über Nacht hingestellt, die abfiltrirte Lösung dann um $^1/_3$ durch Verdampfen verringert und der Krystallisation überlassen.

Thallium soll sich nun in den auskrystallisirten Salzen finden, Caesium und Rubidium in der Mutterlauge.

Das wieder gelöste Salz, sowie die Mutterlauge, wurden dann je mit einer unzureichenden Quantität Platintetrachlorid stehen gelassen, die erhaltenen Niederschläge circa 20 mal mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser ausgekocht und jedesmal noch heiß decantirt, zwischen den einzelnen Abkochungen aber von Zeit zu Zeit der Niederschlag mit dem Spectroskop geprüft. (Mehr zu empfehlen wäre vielleicht bis zur Hälfte zu verdampfen, dann kochend mit Kaliumplatinchlorid zu fällen und erkalten zu lassen.)

Nach Bunsen und Kirchhoff, sowie nach Crookes, sind zur Lösung an Gewthln. Wasser nöthig für:

einen Gewthl.	bei 20°	bei 100°	bei 15°	bei 100°
Ammoniumplatinchlorid	151,5	80	150	80
Kaliumplatinchlorid	89,3	19,4	108	19
Rubidiumplatinchlorid	709,2	157,7	740	157
Caesiumplatinchlorid	1266	265	1308	261
Thalliumplatinchlorid	—	—	15585	1948

Zur Abscheidung des Thalliums wurde die Salzmasse siedend mit starkem Weingeist extrahirt, der Rückstand dann mit einer Lösung von Oxalsäure gekocht, das Filtrat mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht und Schwefelwasserstoff eingeleitet. — Beim Erhitzen scheidet sich dann Schwefelthallium ab.

Soll qualitativ die Gegenwart des Kalis nachgewiesen werden, so kann außer den für die quantitative Trennung benutzten Reagentien auch der gelbe Niederschlag dienen, der in der Lösung eines neutralen Kaliumsalzes durch eine frisch bereitete, mit etwas Kobaltchlorür und Essigsäure versetzte, etwa zehnprocentige Lösung von salpetrigsaurem Natron entsteht und nach L. de Koninck (Ztschr. anal. Chem. 20, 390) noch bei einer Verdünnung von 1:1000 eintreten soll.

Ammoniaksalze geben eine ähnliche aber weniger empfindliche Reaction.

Um kleine Mengen Natron neben viel Kali nachzuweisen, fällt man die neutrale oder schwach alkalische Lösung mit Kaliumantimoniat; die entstehenden harten, weißen, den Glaswänden anhaftenden Octaëder des Natriumantimoniats ($Na_2H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$) lösen sich nach Fremy in ihrem 300fachen Gewicht kalten Wassers.

Nächst diesem ist das Natriumoxalat, nicht wie die Bücher öfters angeben, das Natriumbioxalat, das am wenigsten lösliche Natronsalz. 1 Thl. desselben löst sich nach Pohl bei 21,8° in 26,78 Thln. Wasser.

Aus einem Gemenge mit weit überwiegendem Natrongehalt können daher nach dem Ueberführen in Oxalat durch methodisches Waschen bis drei Viertheile des Natrongehaltes frei von Kali abgetrennt werden, wodurch es für die Kalibestimmung mittelst Platinchlorid geeigneter wird. Ztschr. anal. Ch. 24, 410.

Precht verdampft in diesem Falle die Lösung mit einer dem vorhandenen Kali reichlich entsprechenden Menge einer wässerigen Lösung von Natriumplatinchlorid von bekanntem Gehalt.

Im Wasserbade zur Trockene gebracht, wird der das Kaliumplatinchlorid einschließende Salzrückstand mit absolutem Alkohol ausgewaschen und aus dem im Filtrate noch vorhandenen Platingehalt die Quantität des im Niederschlage zurückgebliebenen berechnet.

Die quantitative Bestimmung des Kaligehaltes geschieht gegenwärtig in der Staßfurter Industrie ausschließlich als Kaliumplatinchlorid (Näheres hierüber folgt weiter unten). Anfänglich war diese Bestimmung nur auf dem königlichen Werke in Gebrauch, während die Fabriken sich meist mit der Fällung als Weinstein oder mit der Alaunprobe begnügten.

Fällung als Kaliumhydrotartrat, $KHC_4H_4O_6$. Mohr ließ in seiner „Titrirmethode 1862" die Lösung des fraglichen Kaliumsalzes mit Natronhydrotartrat in Substanz zur Trockene verdunsten, den Rückstand mit gesättigter Weinsteinlösung zerreiben und auf einem Filter auswaschen, dann mit Normalalkali titriren.

Abgekürzt wurde die Methode durch Frank (Dingl. pol. J. 183, 40).

Er löste 3,76 g des fraglichen Salzes (entsprechend $^1/_{20}$ Mischungsgewicht Chlorkalium) in der genügenden Menge gesättigter Weinsteinlösung, setzte dann für je 10 Proc. erwarteten Chlorkaliums 1 g Natriumhydrotartrat, in 50 bis 60 ccm Weinsteinlösung gelöst, hinzu.

Nach der vollkommenen Abscheidung des Kaliumhydrotartrats wurde dasselbe mehrere Male mit Weinsteinlösung gewaschen und hierauf mit Normalalkali titrirt.

Das jedesmalige Abziehen der Flüssigkeit geschah mittelst einer kleinen Saugpumpe.

Diese Methode soll für Chlorkalium angewendet bis auf 1,5 Proc. genaue Resultate ergeben haben.

E. Fleischer (Ztschr. anal. Chem. 9, 331) setzt zur Lösung, die keine anderen Säuren als Salzsäure, Essigsäure oder Salpetersäure enthalten darf, reine Weinsäure in genügender Menge und so viel Ammoniumacetat, daß alle Weinsäure gebunden ist. Nach der Bildung des Niederschlages wird das gleiche bis anderthalbfache Volumen Alkohol von 95 Proc. zugefügt, nach einstündigem Stehen filtrirt und mit 60procentigem Alkohol ausgewaschen.

Der Gesammttiter durch Normalalkali begreift auch das darin enthaltene Ammoniumhydrotartrat in sich; nachdem mit überschüssigem Normalalkali zur Trockene verdampft wurde, läßt sich durch Zurücktitriren mit Normalsäure dieses bestimmen und in Abzug bringen.

1 Gewthl. Weinstein löst sich in 204 Thln. Wasser von 19°, 38 Thln. von 50° und 15 Thln. von 100°. Ueberschüssige freie Weinsäure oder Alkohol

verringern die Löslichkeit, Mineralsäuren, Alkalien oder Natriumacetat erhöhen dieselbe.

Fällung als Alaun, $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$. Der Vortheil dieser Bestimmung (Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1866, 273), welche als Betriebsprobe für die Alaunfabrikation Werth hat, liegt darin, daß der Alaun das 6,36 fache Gewicht der ihm entsprechenden Chlorkaliummenge einnimmt.

Um wie dort zu verfahren, müßte das Chlorkalium in Sulfat übergeführt, in halber Lösung mit seinem 12 fachen Gewicht einer schwach mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Aluminiumsulfat (von 1,25 spec. Gew.) versetzt unter Erwärmen ohne Kochen gelöst, dann aber bei 17,5° dem Krystallisiren überlassen werden. Das durch öfteres Umrühren gebildete Alaunmehl wird mit gesättigter Alaunlösung gewaschen und bei 19° getrocknet.

Bei Fr. Müller wurde das Chlorkalium unter Erwärmen in einer überschüssigen Quantität Alaunmutterlauge gelöst, bis zur Bildung eines Salzhäutchens verdunstet und nun erkalten gelassen.

Das Alaunmehl wurde zuerst mit Mutterlauge, darauf mit wenig Wasser gewaschen.

Nur sehr gleichmäßiges Arbeiten dürfte hier brauchbare Resultate ergeben haben.

Fällung als Kieselfluorkalium, $K_2SiFl_6 = 2KFl, SiFl_4$. Nach Rose wird die concentrirte Lösung des Kalisalzes mit einem Ueberschuß frischer oder in Platin, Silber oder Guttapercha aufbewahrter Kieselflußsäure versetzt, darauf mit dem gleichen Volumen Alkohol vermengt der Ruhe überlassen (Erdm. J. f. pr. Ch. **102**, 7).

Der gelatinöse, in Octaëdern krystallisirte Niederschlag, der durch stärkere Säuren, sowie Kalihydrat oder Kaliumcarbonat zersetzt wird, ist auf gewogenem Filter mittelst eines Gemisches von gleichen Volumen Alkohol und Wasser ausgewaschen bei 100° zu trocknen.

1 Gewthl. des Kieselfluorkaliums braucht bei 17° 833 Thle., bei 100° 105 Thle. Wasser zur Lösung; in Alkohol ist die Löslichkeit noch viel geringer.

Fällung als Kaliumperchlorat, $KClO_4$. Das als Chlorid oder Carbonat vorhandene Kaliumsalz wird mit überschüssiger Ueberchlorsäure (Cl_2O_7) zur Trockene verdampft und nach Schlösing (Ztschr. anal. Ch. **11**, 193) so lange erhitzt, als noch Dämpfe von Ueberchlorsäure entweichen. Der Rückstand wird dann mit Alkohol von 90 Vol.-Proc. extrahirt, bei 250° getrocknet und gewogen; durch vorsichtige Calcination geht das Salz in Chlorkalium über und kann auch als solches zur Wägung kommen.

Kraut (Ztschr. anal. Ch. **14**, 152) entzieht der eingetrockneten Masse die überschüssige Säure durch Alkohol, den er durch ein gewogenes Filter gehen läßt; löst darauf den Rückstand und die auf das Filter gerathenen Theilchen in kochendem Wasser und verdunstet nochmals im Wasserbade.

Mit Alkohol auf das nämliche Filter zurückgebracht, wird das rückständige Kaliumperchlorat nach zwei- bis dreistündigem Trocknen bei 115° gewogen.

Nur Caesium und Rubidium gehen analoge schwer lösliche Verbindungen ein.

1 Gewthl. löst sich bei 15° in 2490 bis 3032 Thln. Alkohol von 90 Vol.-Proc.; nach Kolbe lösen 100 ccm 63 procentigen Alkohols bei 17° 0,265 g des Salzes.

Fällung als Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK = C_6H_2KN_3O_7$. Die Pikrinsäure oder Trinitrophenylsäure bildet mit Kaliumsalzen das Kaliumpikrat, welches etwa 200 Thle. Wasser zur Lösung braucht, während das Natriumpikrat sich schon in 14 Thln. löst.

Von Hager ist es neuerer Zeit unter Anwendung von Alkohol für die Trennung des Kaliumcarbonats vom Natriumcarbonat empfohlen (Pharm. Centralh. **22**, 225), da Kaliumpikrat nach ihm in 2500 Thln. absoluten Alkohols von 98 bis 99 Proc., Natriumpikrat aber schon in 80 Thln. desselben löslich ist.

Auch die Bestimmung als in Alkohol schwer lösliches citrongelbes Kalium-Wismuth-Hyposulfit ist früher von Carnot (Compt. rend. 1878, Nr. 7), neuerer Zeit von Campari (Ztschr. anal. Ch. **23**, 60) empfohlen worden.

Bestimmung durch Differenzanalyse.

Auch diese Bestimmung (Ztschr. anal. Ch. **2**, 391 und **4**, 413) ist bei der hohen Differenz im Molekulargewicht des Kaliums und Natriums anwendbar, doch erfordert die Ausführung mindestens dieselbe Genauigkeit, als die Bestimmung durch Platinchlorid.

Eine vereinfachte Anwendung derselben hat Anthon (Dingl. pol. J. **161**, 286) und eine noch freiere Precht (Repert. d. anal. Ch. 1881, 53) davon gemacht.

Aus der Thatsache, daß das Chlor im Kainit, sobald er von Carnallit und Hartsalz frei ist, dem Chlornatrium mit 60,61 Proc. und dem Kainit selbst mit 14,28 Proc. zugehört, geht hervor, daß ein Mehrgehalt von 1 Proc. Chlor einer Zunahme von 2,16 Proc. Chlornatrium und einer Abnahme von 0,76 Proc. Kaliumsulfat entspricht.

Precht löst 10 g fein gemahlenen Kainit mit Wasser zu 500 ccm und titrirt hiervon ohne zu filtriren 20 ccm (entsprechend 0,4 g Kainit) mit 1/10 Normalsilberlösung; nachfolgende Tabelle läßt die nicht über 0,3 Proc. von der Wirklichkeit abweichenden Resultate überblicken.

Es entsprechen:

ccm 1/10 Silberlösung	Proc. K_2SO_4	Proc. NaCl
24 ccm 1/10 Silberlösung	29,33 Proc. K_2SO_4 und	15,17 Proc. NaCl
25 „ „	28,67 „ „ „	17,08 „ „
26 „ „	27,89 „ „ „	19,00 „ „
27 „ „	27,21 „ „ „	21,09 „ „
28 „ „	26,55 „ „ „	22,80 „ „
29 „ „	25,87 „ „ „	24,68 „ „
30 „ „	25,11 „ „ „	26,60 „ „
31 „ „	24,53 „ „ „	28,63 „ „
32 „ „	23,84 „ „ „	30,54 „ „
33 „ „	23,18 „ „ „	32,40 „ „
34 „ „	22,52 „ „ „	34,32 „ „

Bestimmung durch die Temperaturerniedrigung.

Auf die S. 122 erwähnte verschiedene Temperaturerniedrigung beim Auflösen des Chlorkaliums und Chlornatriums in Wasser hat Gay-Lussac eine Methode der Bestimmung beider in einem Gemenge basirt, die, wie ich in Frankreich mich zu überzeugen Gelegenheit hatte, für die Technik verwerthbare Resultate giebt.

200 ccm Wasser werden in einem Becherglase, das bei Gay-Lussac 185 g wog, mit einem in Zehntelgrade getheilten Thermometer auf die Temperatur geprüft, welche ebenso wie die des Salzes, die Temperatur der Luft sein muß.

Darauf werden 50 g des wasserleeren Salzes unter Umrühren mit dem Thermometer darin gelöst und der hierbei erreichte **niedrigste** Temperaturgrad abgelesen.

Der Unterschied (x) der vorherigen Temperatur und der hier erreichten wird mit dem im gleichen Falle durch reines Chlornatrium 1,9° und reines Chlorkalium 11,4 sich ergebenden nach folgender Formel in Vergleich gezogen:

$$\frac{100 \times x - 190}{9{,}5} = \text{Chlorkalium.}$$

Es entspricht hiernach eine Temperaturerniedrigung

von	2°	einem	Gehalte	an	1,05	Proc.	KCl
„	3°	„	„	„	11,58	„	„
„	4°	„	„	„	22,10	„	„
„	5°	„	„	„	32,63	„	„
„	6°	„	„	„	43,16	„	„
„	7°	„	„	„	53,68	„	„
„	8°	„	„	„	64,21	„	„
„	9°	„	„	„	74,74	„	„
„	10°	„	„	„	85,26	„	„
„	11°	„	„	„	95,79	„	„

Bestimmung als Kaliumplatinchlorid, PtK_2Cl_6.

Auf dem königlichen Salzwerk zu Staßfurt wurden 100 g des Carnallit-Rohsalzes durch Abreiben zu einem Liter Lösung gebracht, von der 50 ccm ohne zu filtriren mit Salzsäure angesäuert durch überschüssiges Chlorbarium kochend gefällt und zum doppelten Volumen gebracht wurden.

20 ccm (= 1 g Rohsalz) hiervon in einer Platinschale mit 3 g reiner Oxalsäure verdunstet und geglüht, hinterlassen beim Lösen die alkalischen Erden als unlösliche Carbonate.

In Fällen, wo es sich darum handelt, die Alkalien ganz rein zu haben, wie bei der Differenzanalyse, empfiehlt es sich übrigens mehr, die Lösung mit dem Fällungsmittel zu einem bestimmten Volumen aufzufüllen, da beim Nachwaschen mit Wasser immer wieder kleine Mengen alkalischer Erden in Lösung gehen.

Später fand man, daß die Chloride des Calciums und Magnesiums mit Platinchlorid in Alkohol lösliche Verbindungen geben, während Chlorbarium, wie Precht nachwies, nur schwierig eine derartige Verbindung eingeht, welche zudem durch Alkohol wieder zersetzt wird.

Bei der vorherigen Entfernung der Schwefelsäure durch Chlorbarium ist daher ein Ueberschuß desselben zu vermeiden und eher eine geringe Menge Kaliumsulfat unzersetzt zu lassen, da dieses, vermittelt durch den Ueberschuß des Platinchlorids, in Chlorkalium übergeht.

Mit Ausnahme der Platinverbindungen sind die hierbei etwa als Gegenproduct entstehenden Sulfatverbindungen in Alkohol unlöslich, werden also beim Platinniederschlage bleiben; wollte man aber einen so bedeutenden Ueberschuß des Platinchlorids anwenden, daß auch sie in Doppelchloride desselben übergingen, so würde hierdurch wiederum die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids wesentlich erhöht werden und das Resultat ungenau machen.

Finkener (H. Rose's Handbuch d. anal. Ch. 6. Aufl. 2, 923) setzt daher zu einer Lösung, die Kaliumsulfat, Kaliumphosphat und beliebige andere, aber durch Platinchlorid nicht fällbare, in Wasser lösliche Salze enthalten darf, direct soviel Platinchlorid, als nöthig ist, um alles Kaliumsalz in Kaliumplatinchlorid überzuführen.

Nach dem Verdampfen zur Trockene wird durch Waschen mit Alkohol alles darin Lösliche entfernt; durch Glühen mit Oxalsäure oder im Wasserstoffstrome wird dann die im Salzrückstande vorhandene Platinverbindung reducirt und nach dem Wegwaschen der übrigen Salze das Platin gewogen.

Diese Methode ist besonders auch da anwendbar, wo geringe Mengen Kaliumsalz neben einer großen Menge anderen Salzes vorhanden sind.

Zur directen Bestimmung genügt für Carbonate und Borate Zusatz eines Ueberschusses von Salzsäure; Nitrate, Acetate, Sulfide und Silicate verlangen mehrmaliges Verdampfen mit solcher, wonach Kieselerde abzufiltriren ist; Jodide und Bromide beanspruchen gleichzeitig Chlorwasser. Siehe auch S. 118.

In Staßfurt werden gegenwärtig gewöhnlich 10 g des fraglichen Salzes zu 500 ccm Lösung gebracht und hiervon eine je nach dem Procentgehalte an Kaliumverbindungen zwischen 0,2 und 1 g schwankende Menge zur Bestimmung als Kaliumplatinchlorid verwandt.

Precht bringt bei Carnallit 15,281 g und bei Kainit 17,847 g zu 500 ccm in Lösung, so daß nach der Fällung von 10 ccm dieser Lösung jedes Milligramm erhaltenen Kaliumplatinchlorids 0,1 Proc. Chlorkalium oder im zweiten Falle Kaliumsulfat angiebt.

Bei Chlorkalium in guter Handelswaare bleibt der sehr geringe Gehalt an Sulfat meist ohne Berücksichtigung, im anderen Falle aber, namentlich wenn Gyps zugegen ist, wird er gewöhnlich noch vor dem Auffüllen der Lösung zum Volumen, durch Zusatz einer Chlorbariumlösung von bekanntem Gehalt herausgefällt.

10 g des Salzes werden dazu mit 5 g Salzsäure und etwa 350 ccm Wasser zum Kochen erhitzt und nach dem Entfernen von der Flamme Normal-Chlorbariumlösung zugegeben, für deren Menge man bei der Wiederkehr der gleichen Producte schon einen ungefähren Anhalt hat.

Das bei dieser Temperatur ausgefällte Bariumsulfat setzt sich rasch ab, so daß ein weiter zugelassener Tropfen anzeigt, ob noch Sulfat vorhanden ist; durch wechselsweises Aufkochen und vorsichtige Zugabe weiterer kleiner Quantitäten der Chlorbariumlösung wird möglichst genau der Sulfatgehalt zersetzt, etwaiger Ueberschuß an Chlorbarium jedoch durch Zusatz von Schwefelsäure wieder ausgefällt, da eher eine geringe Menge Sulfat vorhanden sein darf.

Nach dem Erkalten wird dann mit Wasser zu 500 ccm aufgefüllt.

West (Ztschr. anal. Ch. **20**, 357), der zu 10 g Salz 25 ccm einer 25 procentigen Salzsäure zusetzte und eine nahezu gesättigte Chlorbariumlösung anwandte, die ebenfalls noch 50 ccm dieser Salzsäure im Liter enthielt, fand, daß bei diesem Verfahren von reinem Kaliumsulfat etwa $^1/_2$ Proc. desselben in den Bariumsulfatniederschlag eingetreten war.

Dieser Fehler erhöhte sich noch, wenn man zur Ausgleichung der entstandenen 13,37 g Bariumsulfat etwa 3 ccm Wasser über die 500 ccm zufügte; dagegen war er geringer, wenn das Salz Chlorkalium neben Kaliumsulfat enthielt oder wenn die Fällung in vierfach verdünnterer Lösung vorgenommen wurde.

Da in der That bei der Fällung derartig concentrirter Lösungen leicht ein Verlust eintreten kann, würde ich vorziehen, die Lösung des Salzes direct zu 500 ccm aufzufüllen, dann in einer kleinen Quantität kochend und mit Salzsäure angesäuert die Schwefelsäure durch überschüssiges Chlorbarium zu bestimmen.

Durch Umlegen des Kolbens und Klopfen mit dem Finger kann man den Niederschlag auf einen eng umschränkten Fleck zusammenführen und die überstehende Lösung bis auf wenige Tropfen klar abgießen; wird derselbe dann nochmals mit Wasser erhitzt und auf dem Filter mit kochendem Wasser nachgewaschen, so ist diese Bestimmung sehr rasch auszuführen.

In gleicher Weise würde ich dann 50 bis 100 ccm der Lösung mit der nun bekannten, genau entsprechenden Menge der Chlorbariumlösung und mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt fällen, die klare Lösung zur Wiedergewinnung eines festen Volumens in ein Meßkölbchen abgießen, den Rückstand aber mit etwas Salzsäure und wenig Wasser aufkochen.

Nach nochmaligem Abgießen in das Meßkölbchen kann man dann auch ganz umgehen den Niederschlag mit hinzuzufügen, da er sich mit wenig kochendem Wasser auf einem Filterchen ohne Verlust vollends auswaschen läßt.

Die so gewonnene sulfatfreie Lösung, von der man das drei- bis vierfache Volumen der früheren Lösung zur Fällung zu nehmen hat, wird erst mit Platinchlorid versetzt, nachdem man dieselbe ungefähr bis zum früheren Volumen verdampft hat, wodurch weniger leicht als beim allmäligen Anwachsen der Krystalle Knisterwasser aufgenommen wird.

Da namentlich bei Sulfatgehalt ein Ueberschuß der Platinlösung von Wichtigkeit ist, richtet man es so ein, daß auf 1 Thl. in der Lösung enthaltenes Salz 1,75 bis 2 Thle. Platin kommen, was durch Stellen der Platinlösung bei der Bereitung leicht erreichbar ist.

Die Verdampfung geschieht im gut kochenden Wasserbade bis zur Trockene, um die überschüssig vorhandene Salzsäure zu verjagen, da diese die Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids erhöht; war das Product nicht ganz frei von Sulfat,

so kann man die Masse dann lieber mit einem bis zwei Tropfen Wasser aufweichen, bevor man den Alkohol zubringt.

Um das völlige Eintrocknen zu vermeiden, schlägt Ulex (Ztschr. anal. Ch. 17, 175) vor, auf 0,5 g Chlorkalium ein Kubikcentimeter Glycerin (von 25 Proc. Reingehalt) vor der Verdampfung zuzufügen.

Begünstigung des Verdampfens durch vorsichtiges, Spritzen vermeidendes Umrühren ist zu empfehlen, weil hierdurch das Kaliumplatinchlorid weniger leicht Knisterwasser oder Mutterlauge einschließt, als wenn die Verdampfung zu langsam vor sich geht.

Ich habe Mitte der sechziger Jahre hunderte derartiger Bestimmungen in kugelrunden Glaskölbchen unter fortwährendem Drehen und Schwenken über der Spirituslampe zur Trockene gebracht, wobei ein wunderschön gleichmäßiges dunkelcitrongelb gefärbtes Product resultirte, welches bei 100° getrocknet rasch zu einem constanten Gewicht gelangte.

Die Abscheidung des Natriumplatinchlorids, welche gegen Ende der Verdampfung die Masse plötzlich dick werden läßt, kann hierbei auch nicht unter Form härterer, schwieriger sich lösender Krystalle vor sich gehen. Wie Precht nachwies (Ztschr. anal. Ch. 18, 509), verliert das Natriumplatinchlorid schon unter 100° den größten Theil seines Krystallwassers, gewinnt hierdurch aber bedeutend an Löslichkeit für absoluten Alkohol.

War kein Sulfat vorhanden, so kann das Auswaschen mit absolutem Alkohol geschehen, sonst genügt Alkohol von 95 Vol.-Proc., der auch in Staßfurt gewöhnlich angewandt wird.

Beim ersten Aufgeben des Alkohols mit der Spritzflasche muß sich die zwischen den orangegelben Octaëderchen befindliche Salzmasse sofort klar und mit heller oder dunkler braungelber Farbe lösen, worauf die freigewordenen Krystalle nach der Mitte der Schale zu rollen.

Ein Anhaften des Salzes an der Schale spricht meist für eine stattgehabte Abscheidung sonstiger in Alkohol schwer löslicher Salze, die den Niederschlag verunreinigen könnten, weshalb in diesem Falle nach der Gewichtsbestimmung noch das Platin zu reduciren und direct zu wiegen ist.

Nach dem Durchrühren läßt man etwas absetzen und gießt am Glasstabe herab die Flüssigkeit auf das mit Alkohol genetzte und den Trichterwandungen glatt anliegende gewogene Filter von Filtrirpapier bester Qualität, das an Salzsäure nichts abgeben darf.

Um die erste am meisten gesättigte Waschflüssigkeit vollständig ablaufen zu lassen, braucht man die Vorsicht nach dem Aufgeben derselben sofort ein wenig von der zweiten Waschflüssigkeit oder sogar ein wenig Alkohol darüber zu schichten, damit nicht durch Verdunstung Platinsalz sich an die Faser des Papiers hafte und bei dem späteren Trocknen eine Bräunung und Zerstören desselben verursache.

In gleicher Weise wird mit je 7 bis 10 ccm Alkohols das Auswaschen in der Schale wiederholt, bis die überstehende Flüssigkeit nicht mehr gelb gefärbt erscheint, worauf das Kaliumplatinchlorid selbst aufgegeben wird.

Bei Porzellanschalen, die schon einige Zeit in Gebrauch gewesen sind, kann man durch kreisförmiges Schwenken der scheinbar leeren Schale mit Alkohol oder

durch Nachhülfe mit einem Federchen meist noch etwas Salz in der Mitte der Schale zusammenführen.

Das Filtriren geht bei gut ausgebildetem Platindoppelsalz sehr rasch vor sich, doch kann dasselbe noch beschleunigt werden, indem man eine gelind wirkende Saugvorrichtung mit dem Trichter in Verbindung bringt.

Fig. 84.

Am besten wirkt ein 25 bis 30 cm langes Glasrohr (Fig. 84 in $^1/_5$ der natürlichen Größe), in dessen oberen, erweiterten Theil das Trichterchen und ein durch einen Quetschhahn verschlossenes, seitlich abgebogenes Röhrchen luftdicht eintreten.

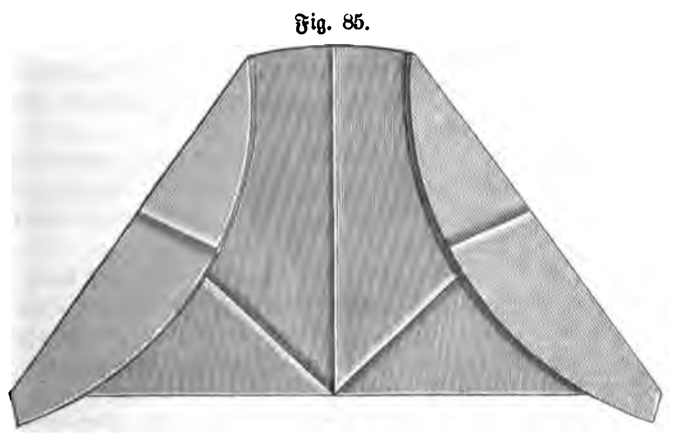
Unter momentanem Oeffnen des Quetschhahnes wird die Röhre bis fast zum Kork herauf mit Waschflüssigkeit vollgesaugt, die dann durch ihr Gewicht anziehend auf die Flüssigkeit in dem glatt anliegenden Filter wirkt.

Die ablaufende Flüssigkeit muß zuletzt vollkommen farblos sein und darf beim Verdunsten auf blankem Platinblech keinen Anflug oder mit Silberlösung keine auf Chlor deutende Trübung ergeben.

Das gut abgetropfte Filter wird noch in feuchtem Zustande zusammengefaltet, wie es beim Trocknen bleiben soll.

Fig. 85 stellt zwei erste, Fig. 86 (a. f. S.) drei weitere Brüche dar, die man zweckmäßig demselben ertheilt um ein Verstäuben des trockenen Salzes zu verhüten. Falls zwischen Uhrgläsern gewogen wird, drückt man das Filter, wie es aus dem Trichter kommt, nur ein wenig platt.

Fig. 85.



Wegen möglichen Gehaltes an Verknisterungswasser läßt Fresenius das Kaliumplatinchlorid bei 130° trocknen und zeigte durch eigene Versuche, daß auch

hierbei oft 8 bis 30 Stunden nöthig sind, um zu einem constanten Gewicht zu gelangen.

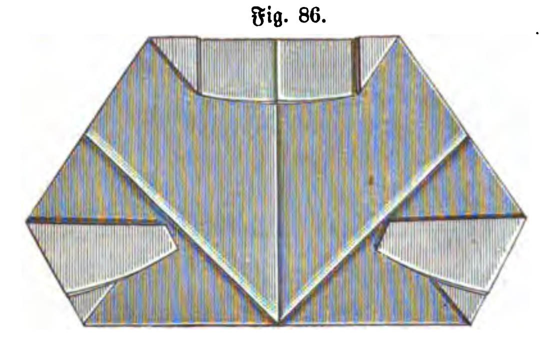
Für die Industrie ist es daher wichtig, unter Beobachtung des früher Gesagten, ein möglichst hiervon freies Product zu gewinnen, welches bereits bei 100° getrocknet werden kann.

Es ist nöthig, das angewandte Filter vorher bei der nämlichen Temperatur zwei bis drei Stunden lang zu trocknen und die Constanz des Gewichts durch mehrere Wägungen zu erhärten, bevor man dasselbe darauf notirt.

War dies geschehen, so muß auch im Wasserbade das Platinsalz nach 15 Minuten trocken sein und falls es bei einer zweiten Wägung nach weiteren 15 Minuten noch eine Gewichtsabnahme ergiebt, stammt diese von Knisterwasser, wodurch ein weiteres Trocknen im Luftbade bei 130° nöthig wird.

Die Umrechnung des gefundenen Platinchlorids geschieht nach Fresenius auf Chlorkalium durch den Factor 0,3056, auf Kaliumsulfat durch den Factor 0,357, welche sich auf das Atomgewicht des Platins 98,59 (Berzelius 98,56) beziehen.

Fig. 86.



Nach dem eine Zeit lang bevorzugten Atomgewicht von Andrews (98,94) stellte sich derselbe für Chlorkalium auf 0,30516; Seubert (Ztschr. anal. Ch. 21, 235) fand den Chlorkaliumgehalt des vollkommen wasserfreien Kaliumplatinchlorids, welches aber durch bloßes Trocknen selbst bei einer 100° weit übersteigenden Temperatur nicht zu erlangen war, zwischen 30,621 und 30,728 Proc.

Zur Zeit wird man aber, auch übereinstimmend mit meinen eigenen Erfahrungen, gut thun, bei den Zahlen von Fresenius zu bleiben, wobei es jedoch nur wünschenswerth ist, daß recht oft controlirende Bestimmungen des Platingehaltes vorgenommen werden.

Um das directe Wägen zu vermeiden, will Mohr das erhaltene Platinsalz mit der doppelten Menge oxalsauren Natrons bei dunkler Rothgluth geschmolzen haben, wobei ein Gemenge von Chlorkalium und Chlornatrium entsteht, dessen Chlorgehalt durch $^1/_4$ Normalsilberlösung festgestellt wird.

Nach L. L. de Koninck (Ztschr. anal. Ch. 21, 406) wird durch Einlegen von metallischem Magnesium in die heiße wässerige Lösung des Kaliumplatinchlorids unter Wasserstoffentwickelung Platin sowie Magnesiumoxydhydrat abgeschieden und sämmtliches Chlor findet sich in dem neutralen Filtrate.

Stolba (Chem. Ztg. 8. 1, 456) empfiehlt fein vertheiltes Silber zum gleichen Zweck; sollte dieses dabei unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs geringe Mengen Chlor auch dem Chlorkalium entzogen haben, so ist dasselbe durch Neutralisiren des dagegen entstandenen freien Alkalis mittelst Salzsäure zu ergänzen.

Für die Untersuchung des Chlorkaliums begnügt man sich in Staßfurt gewöhnlich mit der Bestimmung des Kaliumgehaltes, welcher als Chlorkalium in Rechnung kommt.

Soll eine vollkommene Analyse angestellt werden, so müssen die unlöslichen Theile auf gewogenem Filter aufgefangen und eine Feuchtigkeitsbestimmung bei 100° vorgenommen werden.

Gefundene Schwefelsäure wird zunächst in Lösung vorhandenem Kalk, dann der Magnesia, und erst, wenn diese nicht hinreicht, dem Kalium zugerechnet; bei Normalwaare wird jedoch ein Theil der Magnesia bereits als Chlormagnesium vorhanden sein.

Ueberschüssiges Chlor würde dann auf Chlornatrium entfallen und eine Controle der Analyse bieten.

Ist von letzterem jedoch ein geringer Maximalgehalt vorgeschrieben, so thut man besser es direct zu bestimmen. Hierzu werden die alkoholischen Waschwässer verdunstet und der Rückstand mehrmals mit reiner Oxalsäure geglüht. Durch vier- bis fünfmaliges Extrahiren der geglühten Masse mit heißem Wasser stellt man sich eine, nach dem Erkalten zu 20 bis 30 ccm aufgefüllte Lösung dar, die nun erst in ein trockenes Glas filtrirt und durch eine Pipette etwa zur Hälfte abgehoben im Platintiegel mit wenig Salmiak verdunstet und geglüht wird. Das rückständige Chlornatrium kann direct gewogen oder durch Silberlösung bestimmt werden.

Ulex (Repert. anal. Ch. 1, 306) fällt die alkoholischen Waschwässer durch überschüssige Salmiaklösung, verdampft das Filtrat hiervon zur Trockene und glüht zur Entfernung flüchtiger Salze; die Lösung des Rückstandes ergab jedoch bei dem Titriren mit Silberlösung zu hohe Resultate, jedenfalls, weil entstandenes Chlorcalcium und Chlormagnesium hierbei nicht berücksichtigt waren. Ueber eine neue auf der verschiedenen Löslichkeit des KCl und NaCl in Alkohol beruhende Methode siehe bei der Analyse der Potasche.

In Producten, wo es sich um die Bestimmung des Chlorcalciums oder Chlormagnesiums handelt, wie dies im Carnallit oder in Düngerproducten von Werth sein kann, geschieht diese durch directes Extrahiren mit Alkohol, der Kainit giebt hierbei kein Chlormagnesium ab, weshalb man annehmen dürfte, daß das Chlor darin als Chlorkalium vorhanden ist.

Die Bestimmung der Schwefelsäure führt Precht (Ztschr. anal. Ch. 18, 521) maßanalytisch aus, wobei er die 104 g wasserfreies Bariumchlorid im Liter haltende Normallösung 1 cm hoch mit Petroleumäther bedeckt.

Mittelst dieser werden klare Flüssigkeiten in mit Salzsäure angesäuerter Lösung kochend unter öfterem Absetzenlassen und allmäliger, gerade genügender Zugabe dosirt; bei trüben Flüssigkeiten wird nach einer Modification der zuerst von Wildenstein (Ztschr. anal. Ch. 1, 323) angegebenen Methode in neutraler Lösung mit überschüssigem Chlorbarium kochend gefällt, dann eine Lösung von einfach chromsaurem Kali zugegeben, bis die gelbe Färbung der Flüssigkeit einen Ueberschuß andeutet, welcher durch Eisenoxydullösung zurücktitrirt wird.

Auch die Magnesia fällt Precht (Ztschr. anal. Ch. 18, 438) maßanalytisch durch Normalkalilauge, am besten siedend und unter Anwendung eines Ueberschusses. Die erkaltete Flüssigkeit wird zum bestimmten Volumen aufgefüllt und

nach dem Absetzen etwa im zehnten Theil derselben durch Zehntelnormal-Schwefelsäure das überschüssige Kalihydrat zurücktitrirt.

Regeneration des Platins und Darstellung des Platinchlorids.

Früher wurde das Kaliumplatinchlorid meist für sich durch Erhitzen unter Ueberleiten von Wasserstoffgas reducirt, aus den Waschflüssigkeiten dagegen der Platingehalt, als durch einfaches Glühen zu zerlegender Platinsalmiak gefällt.

Diese Operationen ergaben ein durch seine Dichte sich gut waschendes und relativ sehr reines Platin.

Weniger rein ist das unter Form des Platinmohrs durch Alkohol gefällte Product.

Döbereiner hatte bereits gezeigt, daß auch Kaliumplatinchlorid mit einer heißen Lösung von Aetzkali in 45 procentigem Alkohol übergossen am Sonnenlicht schwammiges Platin abschied.

Hiervon ausgehend, setzte ich bereits anfangs der sechziger Jahre zunächst den alkoholischen Waschflüssigkeiten Soda zu, worauf sie am Lichte sehr rasch Platinmohr abschieden. Dieser haftete jedoch theilweise den Glaswänden fest an; auch bildete sich beim längeren Stehen eine hohe Proportion einer organischen Platinverbindung, die in Alkohol löslich, sich in ölartigen Tropfen aus der concentrirter gewordenen alkalischen Lösung abschied, in Wasser aber wieder trüblich löste (nach Precht die entzündliche Verbindung $C_2H_4PtCl_2$)[1]), weshalb ich weiterhin den Zusatz der Soda erst nach dem Ansammeln der Flüssigkeiten unter Kochen vornahm.

Am besten werden die Filterchen mit den Niederschlägen nach dem Wägen sofort mittelst einer dafür bestimmten Feder in eine nicht zu kleine, mit Papier überdeckte Schale entleert, die leeren Filter aber aufbewahrt.

Nach genügendem Ansammeln werden diese Filter durch zweimaliges Auskochen mit destillirtem Wasser erschöpft, zu dem kochend abgegossenen Wasser aber Soda und ein gleiches Volumen der Waschflüssigkeiten zugesetzt und in einer geräumigen Schale weiter gekocht.

Sobald einmal etwas schwarzer Platinmohr abgeschieden ist, kann weitere Waschflüssigkeit nachgegeben werden und die Zersetzung geht nun in immer rascherem Tempo vor sich.

Nachdem alle Waschflüssigkeit eingegeben ist, läßt man das Kaliumplatinchlorid nachfolgen, welches durch eine rothbraune Uebergangsstufe nun ebenfalls sehr rasch zu schwarzem Platin reducirt wird.

Man kocht genügend lange, um sicher zu sein, daß die Reduction vollkommen war, trennt aber dann die Lösung, die noch stark alkalisch sein muß, von dem abgesetzten Niederschlag durch Abgießen und Nachwaschen mit kochendem Wasser.

Die alkalischen Flüssigkeiten werden verdunstet und der Salzrückstand geglüht, wobei, aus jener organischen Verbindung stammend, sich noch metallisches Platin abscheidet und gewonnen werden kann.

---

[1]) Vergl. Zeise, Pogg. Ann. 21, 497; Birnbaum, Ann. Chem. Pharm. 145, 67.

Der auf einem Filter gesammelte Platinmohr setzt sich nach dem Ablaufen des Wassers so dicht zusammen, daß er ohne Verlust vom Papier abgenommen und in einem Platintiegel geglüht und gewogen werden kann.

Das hierdurch von der organischen Verbindung befreite Platin kann zur weiteren Reinigung in der zum Auflösen bestimmten mäßig großen Schale mit etwa seinem zweifachen Gewicht starker reiner Salpetersäure übergossen und etwas gekocht, darauf durch wiederholtes Aufkochen mit Wasser und Abgießen in der Schale selbst ausgewaschen werden.

Hierin wird es nun mit ungefähr seinem vierfachen Gewicht eines Gemenges von 3 Thln. Salzsäure und 1 Thl. Salpetersäure, beide rein und concentrirt über einer kleinen Flamme nur soweit erhitzt, daß eben eine Einwirkung bemerkbar ist. Zweckdienlich wird dabei ein passender Trichter so über die Schale gestülpt, daß er sich nach innen dem oberen Theile der Wandung anlegt und am Ausguß der Schale gerade noch Raum zum Einführen eines Glasstabes oder zum Nachgießen von Säure frei läßt.

Falls nach einiger Zeit die bereits sehr dunkel gewordene Lösung auch beim Nachgießen von wenig Säure und etwas stärkerem Erhitzen keine rechte Einwirkung mehr zeigt, thut man besser, die Lösung vom restirenden Metall abzugießen und durch etwas frisches Säuregemisch zu ersetzen, wodurch man am raschesten und mit der geringsten Menge Säure die Lösung zu Ende führt.

Die vereinigten Lösungen läßt man nun verdunsten bis sich ein schwierigeres Kochen unter Form kleiner Bläschen einstellt; diese Concentration entspricht ungefähr einer Verbindung von gleichen Moleculen Platinchlorid und Salzsäure und bietet den geeigneten Zeitpunkt noch in Verbindung vorhandene Salpetersäure unter momentanem Wegziehen der Lampe und wiederholtem Zugeben von Salzsäure als Stickoxyd zu entfernen, bis bei wieder untergestellter Flamme eine neue Quantität Salzsäure keine gelbrothen Dämpfe mehr wahrnehmen läßt.

Precht, der zum Lösen zunächst nur Salzsäure in die Schale giebt und die Salpetersäure nach und nach in kleinen Portionen zufügt, nimmt an, daß Stickoxydplatinchlorid ($2NOCl . PtCl_4$)[1]) vorhanden ist, welches er durch abwechselnde Zugabe von Salzsäure und Wasser in ähnlicher Weise zerlegt.

Bei vorsichtig gehandhabter Lösung genügt übrigens oft einmaliger Zusatz von Salzsäure, um diese Verbindung zu zersetzen.

Mit wenigen Tropfen Wasser werden durch das lebhafte Aufschäumen an den Trichter gelangte Theile in die Schale zurückgespült und bei verstärkter Flamme die Masse unter Umrühren weiter erhitzt, bis Dickwerden und Erstarren derselben dies behindert.

Fährt man hier mit dem Erhitzen noch fort, so bildet sich leicht Platinchlorür ($PtCl_2$), welches der Lösung des Platinchlorids ($PtCl_4$) eine grünlichbraune Nuance ertheilt und bei höherer Proportion als grüngraues Pulver ungelöst hinterbleibt.

Eine derartige Lösung kann durch Einleiten von Chlor corrigirt und in die intensiv gelbrothe Färbung des reinen Platinchlorids übergeführt werden, was

[1]) Vergl. R. Weber, Pogg. Ann. 131, 441.

nöthig ist, da ihre Anwendung sonst falsche Resultate ergiebt. Platinchlorür in Substanz ist vor dieser Behandlung in Salzsäure zu lösen und dann nochmals zu verdampfen.

In dem für die Lösung bestimmten Glase hat man sich vorher das von dieser einzunehmende Volumen abgemessen und markirt, wobei man auf 1 g angewandten Platins 10 ccm Flüssigkeit rechnet; durch ein kleines Filterchen wird diese dann hineinfiltrirt und mit Wasser nachgewaschen bis die Marke erreicht ist.

Damit die Flüssigkeit nie wieder den Hals der Flasche berühre, wird durch Umrühren mit einer zum Herausheben der Lösung bestimmten und in Kubikcentimeter eingetheilten, zu einer Spitze ausgezogenen Röhre die Lösung gemischt.

Diese Röhre sitzt mit einem Korke im Halse der Flasche, wird selbst aber durch einen kleinen Stopfen vor dem Eindringen von Staub geschützt, während ein über das Rohr bis zum Korke herabgeschobenes Gummi- oder Papphütchen auch hier den gleichen Schutz gewährt.

Die einfachste weitere Prüfung einer frisch bereiteten Platinchloridlösung besteht darin, daß man eine kleine Menge reines Chlorkalium in gewohnter Weise der Fällung unterwirft; in Staßfurt bedient man sich hierzu des luftbeständigen krystallisirten Sylvins.

Krystallisirtes Chlorkalium ist vorher frisch zu erhitzen und noch heiß in ein Röhrchen gefaßt im Trockenapparat erkalten zu lassen, hierauf aber verschlossen zur Wägung und Rückwägung zu bringen.

Bei regelrechter Ausführung darf das Resultat kein Mehrgewicht ergeben, wie dies gewöhnlich der Fall ist, wenn der Platinmohr vor dem Lösen nicht geglüht wurde oder die Lösung Platinchlorür enthielt.

Nach Fresenius löst sich 1 Thl. Kaliumplatinchlorid bei Abwesenheit freier Salzsäure in 12 083 Thln. Alkohol von 97,5 Vol.-Proc., in 3775 Thln. von 76 und in 1053 Thln. von 55 Vol.-Proc.; dagegen bei Anwesenheit von Salzsänre in 1835 Thln. Alkohol von 76 Vol.-Proc.

Nach Precht löst sich 1 Thl. desselben in 42 600 Thln. absoluten Alkohols, in 37 300 Thln. Alkohols von 96 und in 26 400 Thln. von 80 Gew.-Proc.

Das Ammoniumplatinchlorid ($N_2H_8PtCl_6$) ist in schwächerem Alkohol oder bei Anwesenheit freier Salzsäure leichter, in starkem Alkohol hingegen noch schwieriger löslich als das Kaliumsalz.

Das in röthlichgelben Prismen krystallisirende Natriumplatinchlorid ($Na_2PtCl_6 + 6H_2O$) ist nach Precht in Alkohol schwieriger löslich als das entwässerte Salz (Na_2PtCl_6), von Letzterem enthielt eine Lösung in absolutem Alkohol 48,3 Proc., von nur theilweise entwässertem Salz 32,8 Proc.

Eine bei 15° dargestellte Lösung in Wasser, die 1,368 spec. Gew. hatte, wies 39,77 Proc., eine solche in Alkohol von 50 Gew.-Proc. nur 17,85 Proc. des Salzes auf.

Situationsplan einer Chlorkaliumfabrik.

Für eine rückblickende Uebersicht folgt Fig. 87 (a. S. 239) der Situationsplan einer Chlorkaliumfabrik, bei dem es jedoch mehr auf schematische Darstellung abgesehen ist; am ähnlichsten ist seine Disposition der Fabrik von Maigatter, Green & Co. in Leopoldshall.

Rechts in der Ecke ist das nach dem Gesetz durch Mauern abgetrennte Kesselhaus mit zwei Dampfkesseln *DK* und doppelter Speisevorrichtung, einem Injector *J* und einer Speisepumpe *Sp P*.

Um die Anfuhr der Kohlen von außerhalb der Fabrik bewerkstelligen zu können, schließen sich an der dortigen Schmalseite des Gebäudecomplexes die übrigen Kohlen consumirenden Apparate, die Verdampfpfannen *VPf* und Calciniröfen an, wodurch die weiteren Räume von Kohlenstaub möglichst frei erhalten werden.

Durch Ueberbrücken mit Bretterbühnen, oder wie in Neustaßfurt, mit schwach gewölbtem Wellblech, des zwischen der Wand des Gebäudes und den Feuerungen frei gebliebenen Raumes, werden die Kohlen beim Entladen durch dort vorhandene Kohlenluken gleich in die Höhe des Kohlenrumpfes der Feuerungen übergeworfen, so daß der Heizer lediglich durch geringes Verschieben der Kohlen die über den Treppenrosten mündenden Trichter gefüllt zu erhalten vermag.

Nach der Längsseite hin, wo die Anfuhr des Rohsalzes erfolgt, schließen sich der Dampfproduction in möglichster Nähe die Dampf consumirenden Apparate an, ein wichtiger Punkt, der häufig genug bei Fabrikeinrichtungen nicht genügend berücksichtigt wird.

So findet sich hier die Dampfmaschine *DM* nebst den Laugenpumpen *LP* und Wasserpumpen *WP* neben dem Schornstein *Sch*, dann der meist etwas vertiefte Rohsalzraum mit Steinbrecher *St* und Elevator *E*. Darüber erhebt sich der Lösethurm mit zwei Lösekesseln *LK* und noch über deren Niveau befindlichen Reservoirs für Löselauge *LL* und Wasser *W*.

Unterhalb der Lösekessel geben *AK* 1 und 2 die Absatzkästen für die Rohlösung an; daneben *FPr* die Filterpresse mit zugehöriger Schlammpumpe und auf der entgegengesetzten Seite *KW* die Kieseritwäsche, falls der Rückstand nicht in Substanz ausgefahren wird, für welchen Fall punktirte Linien die in der Höhe der Lösekessel verlaufende Rückstandsbahn andeuten, die auch in gerader Richtung über die Gebäude hinlaufen kann.

Gegenüber den Lösekesseln für Rohsalz findet sich der Carnallitlösekessel *CLK* nebst Bühne und der Lecke für den krystallisirten Carnallit *Kr C* und in der gleichen Richtung weiter hin 10 Krystallisirkästen mit Bühnen *Kr m B* für die Doppelsalzlösung.

Von da nach links dient auch der ganze übrige Fabrikraum für Krystallisirkästen nebst zugehörigen Salzbühnen; davon kommen 27 auf die Rohlauge, welche Chlorkalium (erstes Product) und daneben erste Mutterlauge ergiebt, 18 auf die

aus dem Verdampfen der Mutterlauge gewonnene Carnallitlauge, aus welcher krystallisirter Carnallit (Doppelsalz) und die Endlauge oder eigentliche Abfall-lauge hervorgehen.

Durch die Umlösung des Doppelsalzes wird Chlorkalium (zweites Product) und daneben die zweite Mutterlauge erhalten.

Zur täglichen Verarbeitung von 100 000 kg Rohsalz ist ein gesammter Krystallisirraum von 750 cbm Inhalt nöthig, der aber besser noch auf 800 cbm erweitert wird.

Der Transport der festen Producte wird durch kleine, auf Schienensträngen mit Drehscheiben laufende Förderwagen besorgt, welche das Chlorkalium den vier Deckbottichen *DB* und von da der Lecke zuführen.

Ein Theil der ersten Mutterlauge dient neben der Decklauge und Aufkoch-lauge zum Lösen des Rohsalzes, der Rest nebst der zweiten Mutterlauge gelangt zur Verdampfung.

Es sind deshalb hier Reservoire für Löselauge *Res f LL* und Verdampf-lauge (*Res f VL*), daneben aber noch zwei kleine Behälter für Decklauge *DL* angegeben.

Hierzu gehört auch noch das Hochreservoir zum Vorwärmen und Speisen der Verdampfpfannen *HRes f VL*, von denen die mittlere der continuirlichen Vorverdampfung dient *VVPf*.

Von den Calciniröfen ist der im Durchschnitt gezeichnete für das Trocknen des Chlorkaliums, der andere für das Calciniren des Schlammes bestimmt; der freie Raum dabei wird zum Verpacken der fertigen Waare benutzt, die durch das Verladethor *VTh* auf den Wagen überführt wird.

Das Bureau, Laboratorium, Stallungen und etwaige Wohnräume sind bei dieser Skizze nicht berücksichtigt und als der Fabrik gegenüberliegend angenommen.

Die, eine sehr große Oberfläche beanspruchenden, durch Oberlicht erhellten Gebäulichkeiten sind von leichter schuppenartiger Construction und sämmtlich mit flach gehaltenen, überstehenden Dachpappdächern abgedeckt, die sich recht gut bewähren, wenn dieselben alljährlich einmal mit gekochtem, reinem Theer frisch gestrichen und fein übersandet werden.

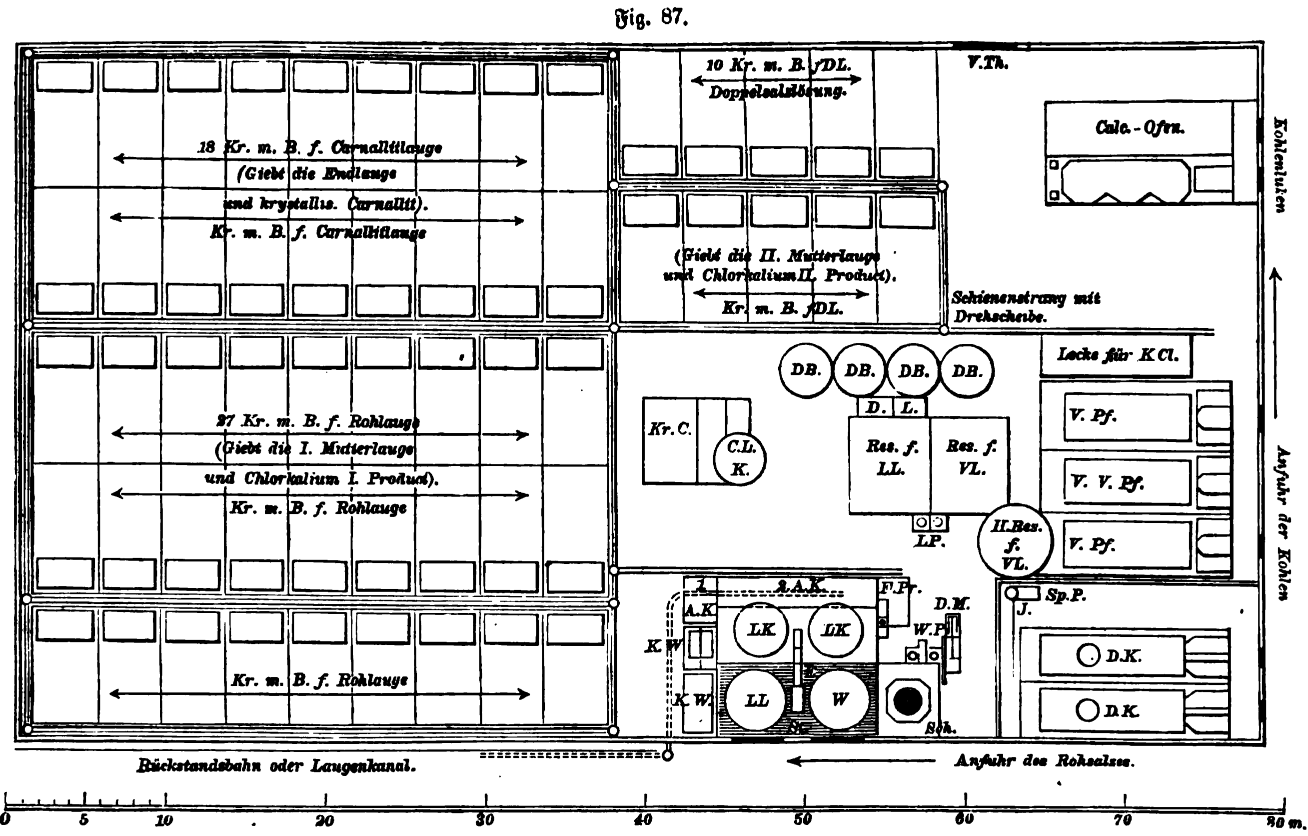
Nur in Schmidtmannshall hat man den Gebäuden ein etwas eleganteres Ansehen gegeben und dort hat man auch zuerst die elektrische Beleuchtung adoptirt und zwar nach Gaulard's System, welches eine leichtere Vertheilung gestattet unter Anwendung von Swan-Lampen und Bogenlichtern.

Da man 1885 zwei Maschinen von je 120 Pferdekräften lediglich für die Production von Elektricität aufzustellen im Begriff war, soll vielleicht auch das unterirdische Salzwerk derart beleuchtet werden.

Auch die Leopoldshaller Fabrik von Maigatter, Green & Co., sowie die Werke von Neustaßfurt und Westeregeln sind elektrisch beleuchtet, wobei in den inneren Räumen Glühlichter, im Freien Bogenlampen zur Anwendung gekommen sind. Westeregeln hat für die Außenräume 6, Neustaßfurt 14 Bogenlampen.

In Neustaßfurt stellt sich der Kraftaufwand hierfür auf 30 Pferdekräfte und kommt, da diese durch Kohlen producirt werden müssen, theurer als Petroleum-beleuchtung, die jedoch für die äußeren Räume unwirksam bleiben würde.

Fig. 87.


10 Kr. m. B. f DL.
Doppelsalzlösung.
V.Th.
Calc.-Ofen.
Kohlenluken
18 Kr. m. B. f. Carnallitlauge
(Giebt die Endlauge
und krystallis. Carnallit).
Kr. m. B. f. Carnallitlauge
(Giebt die II. Mutterlauge
und ChlorkaliumII. Product).
Kr. m. B. f DL.
Schienenstrang mit
Drehscheibe.
DB.
DB.
DB.
DB.
D. L.
Locke für K Cl.
V. Pf.
V. V. Pf.
V. Pf.
Anfuhr der Kohlen
Kr. C.
C.L.
K.
Res. f. LL.
Res. f. VL.
I.P.
II.Res. f. VL.
27 Kr. m. B. f. Rohlauge
(Giebt die I. Mutterlauge
und Chlorkalium I. Product).
Kr. m. B. f. Rohlauge
A.K
F.Pr.
LK
LK
D.M.
W.P.
Sp.P.
J.
D.K.
D.K.
K.W
K.W.
LL
W
Sch.
Kr. m. B. f. Rohlauge
Rückstandsbahn oder Laugenkanal.
Anfuhr des Rohsalzes.
0
5
10
20
30
40
50
60
70
80 m.

Verlustquellen der Chlorkaliumfabrikation.

In jeder Industrie ist es Pflicht des Dirigenten, sich möglichst genaue Rechenschaft zu geben über die dabei auftretenden Verlustquellen, weil das Studium dieser nothwendig den ersten Schritt für ihre Vermeidung abgeben muß.

Bei der Chlorkaliumindustrie betrugen noch Mitte der siebziger Jahre die Verluste meist über ein Drittel des im Rohproduct enthaltenen Chlorkaliums; gegenwärtig sind dieselben theilweise bis auf 15 Proc. heruntergebracht worden, übersteigen aber vielfach noch 25 Proc., die nicht unter Form von Chlorkalium gewonnen werden.

Die Verwerthung der Abfallproducte als Düngesalze bot mir 1873/74 Gelegenheit für eine solche Controle, da erst im calcinirten und gemahlenen Zustande das Ziehen eines Durchschnittsmusters für die Analyse gut auszuführen ist.

Das Resultat dieser Erhebung legen die Tabellen I. bis IV. dar.

Tabelle I. zeigt, wie sich bei der früher angegebenen, durchschnittlichen Zusammensetzung des Rohsalzes die einzelnen Bestandtheile aus den Mineralien ableiten.

I.

	KCl	$NaCl$	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$MgSO_4$	H_2O	Unlösliches
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
58,5 Proc. Carnallit	15,7	—	20,0	—	—	22,8	—
21,5 „ Steinsalz	—	21,5	—	—	—	—	—
15,0 „ Kieserit	—	—	—	—	13,0	2,0	—
1,5 „ Tachhydrit	—	—	0,6	0,3	—	0,6	—
1,5 „ Bischofit	—	—	0,7	—	—	0,8	—
2,0 „ Anhydrit, Thon, Boracit, Sand, Eisenglimmer u. s. w.	—	—	—	—	—	—	2,0
100,0 Proc. In Summa	15,7	21,5	21,3	0,3	13,0	26,2	2,0

Zur Darstellung von den immer als Basis angenommenen 80 kg Chlorkalium hatte ich damals 750 kg Rohsalz à 16 Proc. oder wie es in Wirklichkeit war 764 kg mit 15,7 Proc. Chlorkaliumgehalt nöthig.

Tabelle II. zeigt die annähernde Vertheilung der in dieser Rohsalzmenge enthaltenen Stoffe auf die verschiedenen aus der Fabrikation heraustretenden Producte, die meist lufttrocken angenommen sind.

II.

In 764 kg Rohsalz sind enthalten:

Dieselben ergeben:		120 kg KCl	164,2 kg NaCl	163,5 kg $MgCl_2$	2,3 kg $CaCl_2$	99,3 kg $MgSO_4$	15,2 kg Unlösliches	200,1 kg H_2O
Verkäufliches Chlorkalium	80er Product	64	12	—	—	—	—	5
	90er „	16	1	—	—	—	—	1
Abfallproducte	Löserückstand	17	97	8	—	57,7	14,1	13,8
	Klärschlamm	7	12	6	2,3 (Gyps)	26,6	1,1	12,3
	Bühnensalz	7	40	12	—	6	—	7
	Endlauge	6	2,2	130,5	—	9	—	289,7
Sonstige Verluste		3	—	7	—	—	—	—
	In Summa	120	164,2	163,5	2,3	99,3	15,2	328,3

Die nicht genau zu verfolgenden sonstigen Verluste entfallen zunächst auf das Calciniren des Chlorkaliums, dann aber auf Leckage, Verschütten u. s. w.

Tabelle III. bringt die procentische Zusammensetzung der Abfallproducte, wobei die in ihrem Gehalte sich gegenseitig ergänzenden Producte, der Löserückstand und Klärschlamm noch in einer besonderen Rubrik nach ihrem relativen Mengenverhältniß zusammengefaßt sind.

III.

Procentische Zusammensetzung (lufttrocken)	Chlorkalium, KCl	Chlornatrium, NaCl	Chlormagnesium, $MgCl_2$	Calciumsulfat, $CaSO_4$	Magnesiumsulfat, $MgSO_4$	Unlösliches	Wasser, H_2O
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Löserückstand	8,21	46,84	3,86	—	27,86	6,81	6,42
Klärschlamm	10,40	17,83	8,91	3,42	39,53	1,63	18,28
Bühnensalz	9,72	55,56	16,67	—	8,33	—	9,72
Endlauge	1,43	0,48	31,15	—	2,14	—	64,80
Löserückstand und Klärschlamm zusammengefaßt	8,75	39,72	5,10	0,84	30,72	5,54	9,33

Tabelle IV. enthält die Quantitäten der Abfallproducte auf verarbeitetes Rohsalz, sowie auf dessen Chlorkaliumgehalt bezogen.

IV.

	Von 764 kg Rohsalz erhalten kg	Auf 100 Thle. Rohsalz berechnet Thle.	Chlorkaliumgehalt auf 100 Thle. Chlorkalium des Rohsalzes berechnet Thle.
Löserückstand und Klärschlamm zusammengefaßt	274,4	35,9	20
Löserückstand	207,1	27,1	14,2
Klärschlamm	67,3	8,8	5,8
Bühnensalz	72,0	9,4	5,8
Endlauge	437,4	57,2	5,0
In Summa	783,8	102,5	30,8

Der als marktgängiges Chlorkalium gewonnene Antheil des im Rohsalz enthaltenen Chlorkaliums betrug hier also genau $66^2/_3$ Proc. desselben.

Selbstverständlich werden diese Zahlen je nach den Zwecken und der angewandten Arbeitsmethode der einzelnen Fabriken stark variiren.

In diesem Falle wurde der Löserückstand des in über faustgroßen Stücken verarbeiteten Rohsalzes als Düngesalz verwerthet, wo dies nicht der Fall war, wird man denselben durch künstliche Zerkleinerung des Rohsalzes bedeutend mehr erschöpft haben.

So nahmen Rohde (1873) und Krause (1877) in ihren Abhandlungen über die Staßfurter Industrie, sowie Hugo nach mündlicher Mittheilung die Verluste wie folgt an:

	Rhode	Krause	Hugo
Für das Bühnensalz zu	6 — 7 Proc.	15,7 Proc.	12,50 Proc.
„ den Löserückstand	7 „	15,7 „ (zusammen)	4,00 „
„ „ Klärschlamm	7 „		6,25 „
„ die Endlauge	6 — 8 „	6,2 „	6,25 „

Durch das Lösen mit Mutterlauge und die sonstigen Verbesserungen haben sich die Verlustquellen ebenfalls quantitativ und qualitativ verändert.

In einer besonders gut geleiteten Fabrik wurde ein Gesammtverlust von 15 Proc. nachgewiesen, der hierunter specificirt folgt und den ich des Vergleichs halber noch auf 20 Proc. erhoben und mit der Hälfte des von mir aufgefundenen Verlustes neben einander gestellt habe.

Es wurden gewonnen 85 Proc. des im Rohsalz verarbeiteten Chlorkaliums, davon 80 Proc. des Chlorkaliums als erstes und 20 Proc. als zweites sehr hochgrädiges Product.

Es gingen verloren:

				Als Hälfte der früheren Verlustquellen
Im Rückstande . . .	3,4 Proc.	=	4,53 Proc.	8,5 Proc.
„ Kieseritschlamm .	0,2 „	=	0,27 „	3,5 „
„ Preßschlamm . .	5,0 „	=	6,67 „	
„ Bühnensalze . .	1,2 „	=	1,60 „	3,5 „
in der Endlauge . .	4,8 „	=	6,40 „	3,0 „
als Differenz . . .	0,4 „	=	0,53 „	1,5 „
	15,0 Proc.	=	20,00 Proc.	20,0 Proc.

Hieraus ersieht man, daß dank der Lösemethode, vor allem der durch das Bühnensalz herbeigeführte Verlust wesentlich abgenommen hat; in zweiter Linie steht die bessere Erschöpfung des Löserückstandes, während der Verlust durch den Klärschlamm eine besondere Veränderung noch nicht aufweist.

Hier würde also am ersten noch etwas zu thun sein, was unter Rückführung des in diesen Producten meist vorhandenen Kaliummagnesiumsulfats in Chlorkalium wohl am sichersten Erfolg versprechen dürfte.

Einstweilen werden diese Schlämme meist noch calcinirt und als billige Düngesalze verwerthet.

Controle des Betriebes und Selbstkostenpreis.

Außer der fortdauernden Ueberwachung der Details der Operationen ist es wichtig, eine allgemeine Controle über den Fabrikbetrieb durch monatliche vergleichende Feststellung des Aufwandes an Rohsalz, Kohlen und Löhnen im Verhältniß zur fertig gestellten Waare auszuüben.

Hierfür ist aber eine jedesmalige Aufnahme der Bestände an Laugen, Halbfabrikaten u. s. w. nöthig, deren Mehr- oder Minderbetrag gegenüber der letzten vorher gegangenen Aufnahme mit in Rechnung zu ziehen ist.

Bei der Uebereinstimmung der Dimensionen der meisten Gefäße ist durch Abstechen der Laugentiefe der vorhandene Inhalt in Cubikmetern für die verschiedenen Laugen sehr rasch zu erfahren.

Für die Berechnung des Chlorkaliumgehaltes derselben, welcher im Sommer ein wenig höher ist als im Winter, legt man dann ein für allemal Zahlen zu Grunde, die um etwa 10 bis 15 Proc. hinter der Wirklichkeit zurückbleiben. (Bei der früher gegebenen Zusammensetzung der einzelnen Laugen wurde deren Gehalt an Chlorkalium pro Cubikmeter immer beigefügt.)

Laugen, welche noch über den auskrystallisirten Producten stehen, werden berechnet, als ob sie noch nicht auskrystallisirt wären.

In den Behältern für die Mutterlaugen angesammelte Absätze werden möglichst vorher aufgearbeitet.

Für die auf den Abtropfbühnen vorhandenen festen Substanzen wird pro Bühne ein Durchschnittsgewicht angenommen, welches durch Auswiegen einiger derselben jederzeit leicht zu controliren ist.

Hierbei wird das erste Product mit etwa 50, das aus dem Carnallit gewonnene mit 65, und der krystallisirte Carnallit mit 16 Proc. Chlorkaliumgehalt in Rechnung gezogen.

In der Lecke vorhandene Producte werden für sich gehalten und nach dem Aufarbeiten, beim Doppelsalz nach dem Lösen, beim Chlorkalium nach dem Calciniren der entsprechende Werth nachgetragen.

Alles derart gefundene und im Laufe des Monats ausgeführte Chlorkalium wird auf 80 Proc., das verarbeitete und vorhandene Rohsalz aber auf 16 Proc. berechnet; ebenso werden die verausgabten Löhne und die aufgewendeten Kohlen auf diese Einheit des 80procentigen Chlorkaliums repartirt.

Auffällige Differenzen in diesen Zahlen machen oft auf mangelhafte Punkte in der Fabrikation aufmerksam und geben Andeutungen, wo dieselben zu suchen.

Eigentliche Durchschnittszahlen, die für die Aufstellung des Selbstkostenpreises (prix de revient) allein von Werthe sind, ergeben erst die alle sechs Monate vorzunehmenden genaueren Inventuren, bei denen auch alle sonstigen allgemeinen Unkosten, als Verzinsung und Amortisation der Anlage, Gehälter der Beamten, Reparaturen, Materialien, Emballage, Steuern, Provisionen u. s. w. in Betracht kommen und auf das auf 80 Proc. berechnete, producirte Chlorkalium vertheilt werden.

In Laugen oder Halbfabrikaten vorhandenes Chlorkalium ist hierbei, dem für die Verarbeitung noch nöthigen Kostenaufwande entsprechend, niedriger zu bewerthen.

Nach den früheren Erläuterungen und bedingt durch die besonderen Verhältnisse der einzelnen Fabriken ist es nicht möglich, für die Allgemeinheit gültige Durchschnittszahlen aufzustellen.

Bereits für das Rohsalz, welches doch am meisten übereinstimmen sollte, nimmt man an, daß das gegenwärtig von Leopoldshall und vielleicht auch das vom Ascherslebener Werk geförderte in der Verarbeitung sich so viel günstiger, als beispielsweise das zur Zeit vom Achenbachschacht gelieferte, verhalten soll, daß von ersterem wohl 600 bis 650 kg, von letzterem dagegen 650 bis 700 kg zur Gewinnung von 80 kg reinem Chlorkalium oder einer entsprechenden Menge Handelswaare nöthig wären.

Die Mittelzahl hiervon, 650 kg Rohsalz mit 16 Proc. Chlorkaliumgehalt, würde demnach gegenüber der Gewinnung von 80 kg Chlorkalium einen Verlust von 20,8 Proc. desselben bedeuten, also nahezu die Zahl, welche bei dem früheren Vergleiche zu Grunde gelegt wurde.

Der Bedarf an Braunkohlen per 80 kg reines Chlorkalium liegt etwa zwischen 2,3 und 4 hl bei einer Qualität derselben wie die S. 177 angegebene; nur bei besonders guter Ausnutzung der Wärme, verbunden mit einer hohen Chlorkaliumproduction läßt sich derselbe noch etwas niedriger bringen (s. S. 195).

Die hiervon auf die Production des nöthigen Dampfes etwa entfallende Hälfte wird sich um so mehr erhöhen, je geringer die Production ist und je un-

vortheilhafter die Einrichtungen sind, sie wird sich dagegen mit dem Steigen der Production und der besseren Ausnutzung des Dampfes verringern und da letztere wiederum bei einer größeren Production sich am ehesten vortheilhaft gestalten läßt, wird dies immer die hauptsächlichste Ursache des Mehrverbrauchs an Kohlen in kleineren Fabriken abgeben.

Als gutes Verhältniß kann man einen Verbrauch von 48 Proc. für Dampf gegenüber 52 Proc. für die Verdampfung hinstellen, dabei ist die mit 8 bis 10 Proc. des Verbrauchs in Anschlag zu bringende Trocknung des Chlorkaliums nicht in Betracht gezogen, da dieselbe bald dem Dampf, bald dem sonstigen Kohlenverbrauch zuzurechnen sein wird.

Da nun wiederum die Dampfproduction sich um so günstiger gestaltet, je größer dieselbe ist, je prompter und regelmäßiger die Dampfentnahme statt hat und je besser dieselbe ohne Forcirung in ihrem Umfange mit dem Bedürfniß im Einklange ist, so kann sich die Verdampfung und Trocknung mittelst Dampf in gewisser Weise günstig stellen, weil die Vervielfachung des Verbrauchs eine bessere Eintheilung erlaubt und für das fortwährende Vorhandensein frischen wirksamen Dampfes sorgt.

Ich selbst habe in zwei Fällen, einmal in Staßfurt und einmal in einer anderen Industrie von der Vermuthung eines vorhandenen, durch unregelmäßige Entnahme noch auffälligeren Dampfüberschusses ausgehend, eine Verdampfung von Potaschelaugen durch Dampf eingeschaltet und eine ganz erhebliche Leistung erzielt, ohne daß wochenlang der geringste Mehrverbrauch an Kohlen nöthig war.

Die einzige Folge war, daß der Heizer bei der flotteren Entnahme des Dampfes zu einer besseren Beobachtung seiner Feuer gezwungen war und daß die Feuerluft besser ausgenutzt entwich; freilich verstanden die Heizer bald genug herauszufinden, wie sie unter Mehraufwand von Kohlen es bequemer haben konnten, wogegen eine Tantième auf Abnahme des Kohlenverbrauchs das einzig wirksame Mittel abgiebt.

Auch der Aufwand an Maschinenkraft läßt den Vortheil der größeren Production erkennen; in einem der Praxis entnommenen Falle betrug bei einer täglichen Verarbeitung von 50 000 kg Rohsalz der maschinelle Aufwand 12 Pferdekräfte, bereits vom dreifachen Quantum ab läßt sich derselbe für die obige Menge auf etwa acht Pferdekräfte anschlagen. Das Nämliche gilt aber für die Löhne und allgemeinen Unkosten, welche auf die Production repartirt werden müssen.

So wird ein Heizer recht gut sechs bis acht Braunkohlenfeuerungen im Stande zu erhalten vermögen; wo nur drei vorhanden sind, wird man demselben auch nur in beschränkter Weise noch andere Functionen übertragen können.

Eine corrigirende Abhülfe besteht in der in Staßfurt in möglichster Verallgemeinerung angewandten Accordarbeit, sowie in der Vertheilung von der Höhe der Mehrproduction entsprechenden Prämien, die sich für den Einzelnen wiederum nach dem auf ihn entfallenden Schichtlohn repartiren, der je nach der Wichtigkeit des Postens in Staßfurt zwischen 2,25 Mk. und 2,50 Mk. schwankt.

Bei den allgemeinen Kosten spielt die Verzinsung und Amortisation des in der Fabrik angelegten Werthes die erste Rolle.

Die Abnutzung der eisernen Gefäße durch diese Laugen, die namentlich in Berührung mit der Luft sehr erhöht wird, ist durch die auch für Maschinen und Geräthe gebräuchliche Abschreibung von 5 Proc. des Werthes kaum genügend gedeckt.

Der Herstellungspreis einer Chlorkaliumfabrik läßt sich als von zu vielen Umständen abhängig, nicht leicht angeben; nach einer Aufstellung, die ich vor Jahren gemacht, ließ sich eine Fabrik für die Verarbeitung von täglich 50 000 kg Rohsalz zu 100 bis 125 Tausend Mark, eine solche für das dreifache Quantum bereits für 180 bis 200 Tausend Mark herstellen.

Nach Vorausschickung der vorstehenden Erläuterungen mögen folgende Zahlen als Selbstkostenpreis hier Platz finden.

Für die Darstellung von 100 kg Chlorkalium mit 80 kg Reingehalt sind nöthig:

625 bis 675 kg Rohsalz à 1,12 Mk. per 100 kg .	7,00 Mk.	bis	8,10 Mk.
2,3 bis 4 hl Braunkohlen à 32 Pf. per Hectoliter .	0,74 „	„	1,28 „
Arbeitslohn und Gehälter der Aufseher	0,70 „	„	1,00 „
Sonstige Unkosten	0,66 „	„	1,00 „
In Summa	9,10 Mk.	bis	11,38 Mk.

Methode II., Chlorkaliumgewinnung aus dem Rohsalz durch die Zwischenstufe des künstlichen Carnallits.

Der Gang dieser Aufbereitungsart des Carnallitrohsalzes ist ein einfacherer, als der frühere, insofern er eigentlich nur die zweite Hälfte des Vorigen, die Gewinnung und Aufarbeitung des künstlichen Carnallits umfaßt.

In größerem Maßstabe kam dieses Verfahren zuerst in der Fabrik von Ziervogel & Tuchen in Leopoldshall zur Anwendung, wo gleicherzeit das erhaltene Doppelsalz auf kaltem Wege zerlegt wurde.

Diese Combination erhielt daher in Staßfurt den Namen Ziervogel'sches Verfahren.

Unter mannigfachen Modificationen fand dasselbe später zeitweise auch in einigen anderen Fabriken Aufnahme, so 1868 bei der Firma Wünsche & Göring, vorübergehend bei Hanse, Esche & Co. und später bei Kebel & Lucke[1]). Am consequentesten wurde es, abgesehen von der später verlassenen Zerlegung des Doppelsalzes auf kaltem Wege, in dem zu den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall gehörigen Neubau zur Ziervogel-Tuchen'schen Fabrik durchgeführt, wo es jedoch nun ebenfalls seit einer Reihe von Jahren dem

[1]) Ueber eine derartige Modification siehe S. 249.

nachträglichen Verdünnen der mit Mutterlauge bereiteten Rohlösung hat weichen müssen.

Der schwierigeren Angreifbarkeit des Rohsalzes durch Mutterlauge gemäß, wurde dieses durch eine Salzmühle auf höchstens Haselnußgröße reducirt und durch einen Elevator in den zur Hälfte mit kochender Mutterlauge gefüllten Lösekessel eingetragen, welcher durch Einströmen directen Dampfes im Kochen erhalten wurde.

Eine im Centrum angebrachte, stehende Welle mit Armen, die durch ein oberhalb des Kessels befestigtes Zahnradvorgelege in Drehung versetzt wurde, vermittelte die noch innigere Berührung des Rohsalzes mit der Lauge.

Als Löselauge diente die nach dem ersten Anschuß des Carnallits hinterbleibende Mutterlauge, welche Endlauge hätte darstellen sollen, entweder rein oder im Gemenge mit der vom Zersetzen des gewonnenen Carnallits herrührenden Mutterlauge.

Beide Laugen, so weit sie hier keine Verwendung fanden, gelangten nebst der vom Abdecken des Chlorkaliums stammenden Decklauge zur Verdampfung, nach deren Beendigung sie beim Erkalten eine geringere Menge Carnallit, daneben aber die eigentliche Endlauge ergaben, welche allein beseitigt wurde.

Die Rohlösung wurde kochend und trüb gewogen, nach Borsche auf 38 bis 39° B. (1,349 bis 1,362 spec. Gew.) gesättigt, wozu eine Quantität Rohsalz genügte, die weniger als 500 kg pro Cubikmeter des Löseraumes betrug.

Unter fortdauerndem Gange des Rührwerkes wurde Salz und Lauge in einen quadratischen Absatzkasten mit Senkheber entleert und nach einer halben Stunde Absitzens die noch trübe Lauge in einen zweiten Klärkasten abgehebert, worin sie nach weiterem Absetzen den Klärschlamm hinterließ.

Der Rückstand, welcher noch ziemlich viel Lauge enthielt, wurde inzwischen mit vorgewärmter und zum Kochen erhitzter Mutterlauge gut durchgerührt und diese nach dem Abgießen noch zum Extrahiren des Klärschlammes benutzt.

Auch diese Lauge setzte nach der bestmöglichen Trennung vom Schlamm noch etwas Carnallit ab und wurde darauf für eine folgende Rohlösung mit verwendet.

Der aus der Rohlösung und Verdampfung erhaltene Carnallit zeichnete sich durch Reinheit vor dem beim gewöhnlichen Verfahren gewonnenen aus und enthielt 22 bis 24 Proc. Chlorkalium.

Da täglich große Mengen des künstlichen Carnallits zur Umlösung kamen, wurde derselbe mittelst kleiner Förderwagen auf einer schiefen Ebene zum Niveau des gleichfalls mit einem stehenden Rührwerk versehenen Carnallitlösekessels heraufgezogen und in früher beschriebener Weise umgelöst.

Wie dieser Carnallit nur sehr wenig Magnesiumsulfat enthielt, war auch die von seiner Zersetzung herrührende Mutterlauge relativ frei davon.

In Folge dessen trat als Kaliumsalz des nur in geringer Quantität während des Verdampfens abgeschiedenen Bühnensalzes lediglich Chlorkalium auf, dessen Menge nach Frank etwa 16 bis 22 Proc. dieses Salzes ausmachte.

Man hatte früher geglaubt bei diesem Verfahren eine Verdampfung gänzlich umgehen zu können, da bei genügend hohem Lösen die erste Mutterlauge sofort als Endlauge hätte entfernt werden können.

Es wurde daher auch versucht, den Dampf in geschlossener Schlange einzuführen, um eine Verdünnung der Lösung durch Dampfwasser zu vermeiden, doch wurde hierdurch wieder die lösende Wirkung des Dampfes sehr geschwächt und der Löserückstand zu wenig erschöpft.

Bei Kevel & Lucke waren die cylindrischen, ebenfalls mit Rührwerk versehenen Lösekessel, durch eine den unteren conischen Theil und die Seitenwandungen umspielende Feuerung geheizt.

Es hatte dies jedoch ebenfalls wieder seinen Uebelstand in der größeren Abnutzung dieser Kessel, so daß man eben vorzog, lieber die erste Mutterlauge noch etwas zu verdampfen und so den wenig bedeutenden Antheil Carnallit, den sie noch zurückhielt, zu gewinnen.

Die Zersetzung des Carnallits war bei Ziervogel & Tuchen auf kaltem Wege durch Zerrühren mit Wasser geschehen.

Balard, der dieses Verfahren zuerst anwandte, nahm hierzu ein Viertheil vom Gewicht des Carnallits an kaltem Wasser; auch Fölsche arbeitete anfänglich in ähnlicher Weise, verließ diesen Weg jedoch bald zu Gunsten des heißen Umlösens.

Bei Ziervogel & Tuchen geschah das Zerrühren des Carnallits mit etwa dem halben Volumen Wasser in einem cylindrischen, eisernen Gefäß von 1 bis 2 cbm Inhalt, das mit einem kräftigen Rührwerk, nach dem System der sogenannten Planetenrührwerke versehen war.

Die Zersetzung, welche sich durch das Lösen der rundlichen Krystalle des Carnallits und das Erscheinen eines etwas schwereren, höchst fein krystallinischen Schlammes kund giebt, tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit vollendet.

Unter weiterem Gange des Rührwerkes wurde die Masse dann entleert und der Schlamm in Centrifugen eingebracht, welche 800 bis 1000 Touren in der Minute ausführten und bei geringem Nachspritzen mit Wasser das schlammig feine Salz vom größten Theil der anhängenden Lauge befreiten.

Später wandte man an Stelle der Centrifugen große eiserne Filter an, auf denen nach dem Abtropfen des nun mit dem etwa gleichen Volumen Wasser zerrührten Carnallits ein Chlorkalium von circa 90 Proc. Reingehalt hinterblieb, welches nach Bedarf noch ein- bis zweimal mit kaltem Wasser gedeckt wurde.

Das Trocknen des Productes konnte nicht gut in Calciniröfen geschehen, da bei der feinen Zertheilung desselben die Feuerluft zu viel davon in die Züge geführt haben würde.

Die Abscheidung des Chlorkaliums aus dem Doppelsalz stellt sich nach dieser Methode wenig billiger als beim heißen Lösen, da der Aufwand an Dampf durch die mechanischen Vorrichtungen etwa der gleiche war, der Vortheil eines höhergrädigen Salzes, sowie einer geringeren Menge weniger Chlorkalium haltender Mutterlauge aber reichlich aufgewogen wurde durch die feinschlammige Beschaffenheit desselben, welche seine Reinigung erschwerte.

Ein Rückhalt von Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat begünstigte bei der feinen Vertheilung des Chlorkaliums in um so höherem Grade ein nachträgliches Zusammenbacken desselben, da das Product des Verstäubens und Durchmühlens durch die Säcke halber nicht bis zur staubigen Trockene gebracht werden durfte.

Diese Eigenthümlichkeit machte das nach seiner Darstellung in Centrifugen im Handel gewöhnlich als „geschleuderte Waare“ bezeichnete Product, nicht für alle Zwecke gleich anwendbar (siehe unter Kaliumsulfat S. 370 und 377) und brachte es in Mißcredit, so daß auch Borsche sehr rasch sich veranlaßt sah das warme Lösen des Carnallits an die Stelle dieser Behandlung zu setzen.

Daß er weiterhin das unter I. geschilderte Verfahren mit nachträglicher Verdünnung der Rohlauge gänzlich an die Stelle setzte, legt das beste Zeugniß für die geringere Rentabilität der Methode II. ab.

Es tritt auch klar vor Augen, daß mindestens die Arbeitslöhne wesentlich höhere sein mußten, da die 80 Proc. des Chlorkaliums, welche bei der vorher geschilderten Methode sofort als solches gewonnen werden, hier erst in die Zwischenform des Carnallits übergeführt wurden; dagegen könnte eine derartige vorherige Reinigung des Rohproductes einen hohen Werth erlangen, falls einmal an Carnallit ärmeres Rohmaterial verarbeitet werden müßte.

Combination der Methoden I. und II.

Eine der vorerwähnten Modificationen wurde von Korndorff (damals in Firma F. R. Kiesel) und von Wünsche (Wünsche & Göring) in Anwendung gebracht, welche in ihrer Idee ganz genial ausgedacht war.

Das Wesentliche derselben bestand darin, daß man das Raffiniren des Doppelsalzes mit der Lösung des Rohsalzes zu einer Operation verbinden, dabei durch niedrigeres Lösen eine bessere Erschöpfung des Rohsalzes herbeiführen und möglichst das Verdampfen ganz umgehen wollte.

Die Rohlösung wurde kochend mittelst Aufkochlauge bereitet und dabei eine beschränkte Quantität Rohsalz in Anwendung gebracht, so daß die Lösung im Stande war, noch eine größere Menge Carnallit aufzunehmen.

Dieselbe wurde dann, wie gewöhnlich, vom Rückstande getrennt und in einem ersten Absatzgefäße der heißen und noch trüben Lauge eine kleinere Quantität krystallisirtes Doppelsalz zugesetzt.

Durch das Lösen desselben wurde die Temperatur der Lauge um einige Grade herabgedrückt, in Folge dessen eine Abscheidung von Chlornatrium eintrat, die um so reichlicher ausfiel, da auch das aufgenommene Chlormagnesium im gleichen Sinne wirkte.

Die Bildung dieses Niederschlages trug zur raschen Klärung der Lauge wesentlich bei, so daß dieselbe mit etwa 90 bis 95° C. hiervon getrennt und in einem zweiten Absatzgefäß unter fortwährendem Umrühren mit größeren Mengen Doppelsalz versetzt werden konnte.

Das hiermit verbundene rasche Sinken der Temperatur veranlaßte nun die Abscheidung von relativ sehr reinem Chlorkalium, die man andauern ließ, bis die Temperatur der Flüssigkeit auf 55 bis 60° herabgekommen war.

Möglichst rasch mußte nun die Lauge von den schlammig ausgeschiedenen Krystallen getrennt werden, was damals durch Absetzenlassen und Abhebern bewerkstelligt wurde.

Mit etwa 50° C. in die Krystallisirkästen gelangt, setzte dieselbe beim Erkalten bis zur Lufttemperatur krystallisirten Carnallit ab, der seinerseits nach dem Sammeln und Abtropfen, wie oben gesagt, bei einer nächsten Löseoperation vorgeschlagen wurde.

War der Rohlösung eine genügende Menge Doppelsalz zugefügt worden, so hätte die hinreichend erkaltete, vom Carnallit abgeheberte Mutterlauge als Endlauge entfernt werden dürfen.

Da dieses jedoch nur möglich war, wenn alles glatt abgelaufen und prompt vor sich gegangen war, so konnte man im regelmäßigen Betriebe auch hier von einer geringen Verdampfung dieser Lauge nicht absehen, während ein kleinerer Antheil derselben mit 4 Thln. Wasser gemengt noch zum Aufkochen des Löserückstandes diente.

Der einen dicklichen Brei darstellende Absatz feiner Krystalle von Chlorkalium wurde so schleunig wie möglich der Wirkung der Centrifuge unterworfen und die davon ablaufende, noch genügend heiße Lauge der übrigen in den Krystallisirgefäßen beigefügt.

Das Chlorkalium wurde durch Nachspritzen mit kaltem Wasser noch weiter gereinigt und direct zur Trockene gebracht; das Korn desselben war ein wenig gröber als bei der Zersetzung auf kaltem Wege.

Die Schwierigkeiten der Methode bestanden in der genauen Einhaltung der Sättigungsgrade und in der möglichst prompten und vollständigen Trennung der Niederschläge und Laugen, was gegenwärtig durch die Filterpressen besser auszuführen sein würde.

Blieb die Klärung der Rohlösung durch den hervorgerufenen Kochsalzabsatz unvollkommen, so gelangte Klärschlamm mit in das Chlorkalium; wurde dessen Krystallbrei nicht rasch genug centrifugirt, so krystallisirte in demselben Carnallit aus und blieb ebenfalls im Product, wenn dieses nicht nachträglich genügend mit Wasser abgespritzt wurde.

So kam es öfters vor, daß derartige Waare 3 bis 4 Proc. Chlormagnesium oder in anderen Fällen 4 bis 5 Proc. Kieserit und Gyps aus dem Klärschlamm enthielt und da sie ihrer Form nach, vor der auf kaltem Wege erhaltenen „geschleuderten Waare“ wenig voraus hatte, wurde ihr Absatz bald so schwierig, daß ihre weitere Herstellung unterblieb.

Methode III., Chlorkaliumgewinnung aus dem Rohsalz auf kaltem Wege.

In den Jahren 1864 und 1865 wurden in der Fabrik von Vorster & Grüneberg durch F. Michels zahlreiche dahin gehende Versuche angestellt.

Das möglichst gleichmäßig geschrotene Rohsalz wurde hierzu mit seinem halben Gewicht Wasser macerirt und das Gemenge dann auf ein ziemlich feines Sieb gebracht, um die gröberen Theile von den schlammig feinen und der entstandenen Lauge zu trennen.

Bei aufmerksamem Arbeiten erhielt man so einen Schlammabsatz, der von der Lauge abgesondert 40 bis 50 Proc. Chlorkalium, sonst aber Kochsalz und daneben ziemlich viel Kieserit enthielt.

Günstiger war das Resultat, wenn statt des Wassers Laugen verwandt wurden, die man beim kalten Waschen des schlammigen Chlorkaliums oder des groben Rückstandes gewann.

Das gemahlene Rohsalz wurde hierzu auf Sieben von 1 qm Oberfläche und 2 mm Maschenweite ausgebreitet, die etwa 5 cm tief in derartige Lauge eintauchten.

Die Beimengung an Kieserit im schlammigen Chlorkalium war hier geringer und das daneben vorhandene Chlornatrium, welches mehr als chemischer Niederschlag entstanden war, ließ sich leichter durch kaltes Waschen mit Wasser entfernen.

Der grobe Rückstand wurde durch Waschen weiter erschöpft und aus der Lauge durch Verdampfen bis 37° B. noch etwas Carnallit erhalten.

Später wurden namentlich gewisse niedergrädige Producte des weiterhin zu beschreibenden Setzverfahrens in dieser Art behandelt und deren Chlorkalium in verwerthbarer Form gewonnen.

Salzgemische, die als Hauptbestandtheile

26 bis 30 Proc. Carnallit (= 7 bis 8 Proc. Chlorkalium),
38 „ 40 „ Steinsalz, und
25 „ 34 „ Kieserit (= 22 bis 31 Proc. Magnesiumsulfat)

enthielten (siehe S. 258), ergaben, dieser Behandlung unterworfen, einen Schlamm, der calcinirt als Düngesalz verwendet wurde und etwa folgende Zusammensetzung hatte:

Chlorkalium	39,79 Proc.
Chlornatrium	21,16 „
Chlormagnesium	5,38 „
Magnesiumsulfat	21,15 „
Calciumsulfat	2,48 „
Unlösliche Theile	6,00 „
Wasser	4,04 „
	100,00 Proc.

Im Sommer 1867 wurden von der nämlichen Firma weitere Versuche in dieser Richtung angestellt, die eine gleichzeitige Verarbeitung des sogenannten Hartsalzes bezweckten.

Wie S. 18 näher gesagt, enthielt dasselbe neben veränderlichen Mengen von Steinsalz, Kieserit u. s. w. etwa 20 Proc. Chlorkalium als Sylvin.

Durch kalte Behandlung mit Wasser wurde der Kieserit und unlösliche Theile abgeschieden und das Chlorkalium neben Chlornatrium in Lösung gebracht.

Diese Lösung diente nun zum Waschen von Carnallitrohsalz, wobei also neben dem Chlorkaliumgehalt des Carnallits auch der aus dem Hartsalz aufgenommene zum größten Theil aber gemengt mit Chlornatrium ausfiel. Auch hier blieb, aus dem Rohsalz stammend, eine sehr variirende Menge Kieserit beim Chlorkalium, weshalb man einen regelmäßigen Fabrikbetrieb unterließ.

Andere Firmen, die eine praktische Anwendung dieser Verarbeitungsweise erstrebten, waren: F. R. Kiesel, Andrae & Grüneberg, Wünsche & Göring.

Die erste Firma ließ, nach Mittheilungen von Korndorff, das gemahlene Rohsalz gleichzeitig mit der Schwemmlauge auf ein Sieb gelangen, dessen Rüttelbewegungen eine gleichmäßige Ausbreitung desselben vermittelten und so eine nicht zu lange andauernde Berührung des Rohsalzes mit einer dünnen Schicht Lauge hervorbrachten.

Wünsche scheint gleich anfänglich mehr eine gleichmäßige Berieselung des in dünner Schicht ausgebreiteten und mechanisch vorwärts bewegten Rohsalzes angewendet zu haben, wobei die Flüssigkeit selbst die Fortführung des ausgeschiedenen Chlorkaliums als des specifisch leichtesten Antheils übernahm.

Als 1873/74 der Preisrückgang des Chlorkaliums eintrat, kam Wünsche auf diese Versuche zurück und der hohe Gehalt an Kieserit des derart gewonnenen, sonst relativ reinen Chlorkaliums brachte die Firma Wünsche & Göring naturgemäß zur sofortigen Weiterverarbeitung desselben auf das höherwerthige Kaliumsulfat (siehe S. 370).

In der zweiten Hälfte der siebziger Jahre führte Wünsche dieses Verfahren in Douglashall ein, wo es nach mancherlei Versuchen und Aenderungen ganz im Großen zur Darstellung des als Fertilizer bezeichneten Chlorkaliums dient.

Gewinnung des Fertilizers.

Diese von Eug. Schmidt weiter geführte und ausgebildete Verarbeitungsmethode des Rohsalzes beruht also auf der, in Berührung mit chlormagnesiumarmen Laugen momentanen Zersetzung des Carnallits, unter Abscheidung des Chlorkaliums in mikroskopisch kleinen Krystallen, sowie der Trennung dieser von den sonstigen Bestandtheilen durch ihr geringes specifisches Gewicht.

Die S. 63 erwähnte Eigenthümlichkeit des Westeregelner Carnallits, bereits durch geringen Druck in lauter kleine Theilstückchen zu zerfallen, begünstigt sehr den Vorgang, indem das durch Sieben in drei Korngrößen geschiedene, grob zer-

kleinerte Rohsalz als feinsten Theil ein an Carnallit sehr reiches, als gröbsten Theil aber ein daran sehr armes Product ergab, wie früher bereits die Versuche von Borster & Grüneberg (S. 256) dies gezeigt hatten.

Bei der praktischen Durchführung wurde das in letzter Zeit täglich etwa 400 000 kg betragende Quantum Rohsalz durch eine Gruson'sche Hartguß-Salzmühle von 1 m Durchmesser des Rumpfes zerkleinert, wobei die härteren, an Kieserit und Steinsalz reichen Theile etwa Wallnußgröße behielten.

Durch Sieben wurden zunächst diese abgetrennt, welche einem der Lösekessel zurollten, das übrige Mahlgut aber nochmals in einen gröberen und einen feineren Theil gesondert.

Der feinere an Carnallit reichste Antheil fällt direct in eine von Zahnreifen umgürtete und durch Zahnräder vermittelt in langsamer Drehung begriffene Zersetzungstrommel aus Eisenblech von 2 m Durchmesser und 3 m Länge, welche etwa 3 bis 4 Touren in der Minute macht.

Das mittlere Korn dagegen hat erst eine circa 6 m lange Rinne mit archimedischer Schraube zu durchschreiten, wobei es bereits mit Zersetzungsflüssigkeit in Berührung ist, bevor es ebenfalls in die Trommel fällt.

Beide Producte bewegen sich in dünner Schicht langsam in derselben vorwärts, wobei sie einem Gegenstrom von Zersetzungslauge begegnen, der bis zum anderen Ende des Apparates fast den gesammten Carnallitgehalt des Salzes zerlegt hat.

Dort nimmt ein Kranz von Schöpfkellen den Ueberrest des Salzes auf und führt ihn durch eine geneigte Rinne den Lösekesseln zu, wo bereits das gröbste Korn angelangt war.

Dagegen wird das in feinster Form abgeschiedene Chlorkalium von dem Strome der Zersetzungslauge mitgenommen und läuft am anderen Ende der Trommel als eine von gelblichweißem, sich fettig anfühlendem Schlamme getrübte Flüssigkeit in eine darunter befindliche Pfanne in Schalenform, wo ein leichtes stehendes Rührwerk die Masse in langsamer Bewegung erhält.

Ist der Gang der Trommel zu rasch, so fühlt sich das Salzkorn der ablaufenden Flüssigkeit zwischen den Fingern sofort etwas schärfer an, was davon herrührt, daß bei lebhafterer Bewegung der Masse auch die specifisch schwereren und meist etwas größeren Krystalle des Chlornatriums mit in Suspension gelangen, jedoch bei aufmerksamer Bedienung vermieden werden kann.

Die Fortsetzung des Umrührens der Masse mit ihrer Lauge verfolgt den Zweck, etwa noch vorhandene Antheile unzersetzten Carnallits zu zerlegen und eine noch vollständigere Reinigung des Chlorkaliumschlammes von Kochsalz zu erreichen, was durch Austausch der Bestandtheile der Lauge vor sich geht.

Als derartige Zersetzungslauge wird meist die Mutterlauge benutzt, welche von der heißen Umlösung, hochgrädigen aber schlammigen Chlorkaliums herrührt; dieselbe enthält oft 10 Proc. Chlorkalium, beim Durchgange durch die Trommel sowie bei der weiteren Berührung tauscht sie dieses aber gegen Chlornatrium aus, so daß sie hinterher nur noch etwa 4 Proc. davon aufweist.

Der nach Bedarf dem Absetzen überlassene Chlorkaliumschlamm wird von der überstehenden Lauge getrennt in bequem zugänglichen, mit feingelochtem Kupfer-

blech ausgeschlagenen Centrifugen vom größten Theil der anhängenden Lauge befreit und nöthigenfalls auch noch durch geringes Nachspritzen kalten Wassers oder vorheriges Anrühren mit solchem etwas weiter gereinigt.

Die Centrifugen mit unterem Antriebe vollführen etwa 1000 Touren per Minute und sind, um jede Gefahr zu vermeiden, noch mit einem äußeren Mantel aus 13 mm starkem Eisenblech umgeben.

In einer der dortigen Centrifugen können im Tage 1500 bis 2000 kg Salz ausgeschleudert werden.

Dieses Salz wird dann in einem Calcinirofen bis zu $1^1/_2$ Proc. Feuchtigkeit getrocknet, wobei die Neigung zum Verstäuben oder Herausmühlen aus den Säcken noch gering ist.

Die vom Chlorkalium getrennte Zersetzungslauge wird nach dem Vorwärmen durch Abdampf den Lösekesseln zugeführt, worin die noch nicht ganz erschöpften Rückstände vom feinsten und mittleren Theil, sowie der noch unberührte grobe Theil des Carnallits, oder daneben auch frisches Rohsalz in früher beschriebener Weise nach Methode I. auf Chlorkalium und Carnallit verarbeitet werden.

Um besonders reines, hochgrädiges Chlorkalium zu gewinnen, wird der künstliche Carnallit auf kaltem Wege zerlegt und das durch Centrifugen getrennte schlammige Chlorkalium aus heiß gesättigter, wässeriger Lösung umkrystallisirt.

Wie früher gesagt, wird die Mutterlauge hiervon, ebenso aber auch die Waschlauge des Chlorkaliums oder vom nachträglichen Waschen der schlammigen Producte herrührende Lauge als Zersetzungslauge für die Trommel benutzt, doch dürfen diese Laugen keinesfalls schon eine größere Proportion von Chlormagnesium enthalten, weil sie sonst zu geringe Wirksamkeit haben würden.

Dagegen wird zum ersten Zerrühren des künstlichen Carnallits ebenfalls meist zunächst aus der Separirtrommel kommende Lauge benutzt, welche dann erst nach ihrem Anreichern mit Chlormagnesium als Löselauge für die Rohlösung dient.

Das als Fertilizer bezeichnete, namentlich für den weiteren Export für landwirthschaftliche Zwecke sehr beliebte Product, enthält gewöhnlich etwa 80 Proc. Chlorkalium, daneben aber 10 bis 12 Proc. Kieserit und 5 bis 8 Proc. Chlornatrium, dessen Menge jedoch durch weiteres Waschen beliebig verringert werden kann.

Weitere Methoden zur Verarbeitung des Rohsalzes.

Wie schon S. 132 bei der Anführung derselben gesagt wurde, sind diese Methoden theils gar nicht im Großen zur Ausführung gekommen, theils wieder aufgegeben worden.

Das erstere ist der Fall für das S. 106 erwähnte Frank'sche Patent, welches auf die Zwecke der Landwirthschaft gerichtet, durch die Nebenproducte der Chlorkaliumfabrikation überflüssig wurde.

F. Wibel, D. R.-P. Nr. 18 226, will die Carnallitsalze bei gewöhnlicher Temperatur oder bei höchstens 100° mit Amylalkohol extrahiren, wobei Chlormagnesium, Brommagnesium und Chlorcalcium in Lösung gehen.

Wird diese Lösung mit Wasser geschüttelt, so scheidet sich, namentlich bei Zusatz von etwas Salzsäure, der Amylalkohol oben rein wieder ab und diese Salze gehen an das Wasser über.

Bislang ist eine Verwerthung dieses Verfahrens nicht vorauszusehen, da nach der Entfernung des Chlormagnesiums der Kieserit löslicher und daher eine Trennung der Salze erschwert wird.

Das Gleiche gilt für das in einem einzelnen Falle behufs Fällung des Kochsalzes aus Salzsoole angewandte Einleiten von salzsaurem Gas.

Margueritte (Compt. rend. 43, 50) glaubte gefunden zu haben, daß salzsaures Gas aus einer Lösung von Chlorkalium, Chlornatrium und Chlormagnesium zuerst sämmtliches Chlornatrium und dann erst das Chlorkalium ausfälle, während Chlormagnesium in Lösung bleiben sollte.

C. Schrader (Ann. d. Chem. 123, 265) zeigte jedoch, daß zuerst chlorkaliumreichere, später chlorkaliumärmere Doppelsalze (wohl mehr Gemenge, d. Verf.) abgeschieden werden.

Bei einer Sättigung mit über 20 Proc. an salzsaurem Gas fielen chlormagnesiumhaltige Salze, welche den Rest des Chlornatriums und Chlorkaliums einschlossen.

Mechanische Aufbereitung des Rohsalzes.

Von der Thatsache ausgehend, daß namentlich die Gegenwart des Kieserits im Rohsalz zu Schwierigkeiten und Verlusten bei seiner Verarbeitung Veranlassung giebt, ließ H. Grüneberg im Jahre 1865 in der Fabrik von Vorster & Grüneberg zu Staßfurt Versuche anstellen, die eine Elimination desselben auf mechanischem Wege im Auge hatten.

Die Ausführung dieser Versuche im Großen ergab in mehrfacher Hinsicht so günstige Resultate, daß dieselben hier einen Platz verdienen, wenn schon das Verfahren nach kurzer Zeit wieder aufgegeben wurde.

Ueberblickt man das nachfolgende specifische Gewicht der im Rohsalz vorkommenden Bestandtheile:

Carnallit	1,61	Kieserit	2,52
Bischofit	1,65	Polyhalit	2,72
Tachhydrit	1,66	Boracit	2,91
Sylvin	2,00	Anhydrit	2,97
Steinsalz	2,20		

so möchte man glauben, daß eine annähernde Trennung der drei Hauptbestandtheile: des Carnallits, Steinsalzes und Kieserits nach der Art und Weise, wie man Erze vom Nebengestein sondert, leicht zu erreichen sein müsse. Nun besitzt man zwar in der Chlormagnesiumlauge eine Schwemmflüssigkeit, welche bei gleich-

bleibender gewöhnlicher Temperatur kaum eine Einwirkung auf jene verschiedenen Verbindungen ausübt, in Wirklichkeit treten aber beim Rohsalz die Unterschiede im specifischen Gewicht nicht so scharf hervor, weil seine verschiedenen Bestandtheile häufig bis auf mikroskopische Theilpartikelchen mit einander verwachsen sind.

Dagegen tritt in den verschiedenen Härtegraden dieser drei Mineralien ein Umstand zu Tage, welcher bei der mechanischen Zerkleinerung und Sonderung in verschiedene Korngrößen, bereits eine bemerkenswerthe Trennung zu Stande bringt.

Im Folgenden sind die so erreichten Resultate zunächst betrachtet, bevor zur Aufbereitung mittelst Chlormagnesiumlauge übergegangen wird.

A. Separation in verschiedene Korngrößen.

Das angewandte Rohsalz enthielt im Durchschnitt[1]):

Chlorkalium	16 Proc.	= 59,52	Proc.	Carnallit
Chlornatrium	25,5 „	= 25,50	„	Steinsalz
Magnesiumsulfat	14,5 „	= 16,67	„	Kieserit
		101,69	Proc.	

Dasselbe wurde vom Salzwerk in grober Mahlung bezogen und mittelst eines Walzwerkes, dessen gußeiserne, sich gegen einander drehende Cylinder beliebige Stellung der Spaltweite zuließen, noch weiter zerkleinert.

Das Mahlgut wurde durch einen Elevator direct der cylindrischen Separirtrommel zugeführt. Beim Durchlaufen derselben gelangte es der Reihe nach über Siebflächen mit 5, 8 und 13 mm Lochung, so daß also drei verschiedene Korngrößen entstanden; der durch keine dieser Lochungen gehende Theil stellte eine vierte Korngröße dar.

Der Quantität und Zusammensetzung nach ergab die Separation folgende Producte:

Bezeichnung der Korngröße		I.	II.	III.	IV.
Weite der Sieblochung		5 mm	8 mm	13 mm	üb. 13 mm
		Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Erhaltene Quantität nach Procenten des Rohsalzes		40	20	33	7
Procentgehalt des Salzes an:	Chlorkalium	20,2	14,8	12,6	9,6
	Chlornatrium	14,8	32,6	33,1	35,0
	Magnesiumsulfat	1,6	18,7	24,3	29,3
Der procent. Salzgehalt entspricht:	Carnallit	75,14	55,05	46,87	35,71
	Steinsalz	14,80	32,60	33,10	35,00
	Kieserit	1,84	21,50	27,94	33,69
	Summa der Mineralien	91,68	109,15	107,91	104,4

[1]) Mangels genügender eingener Notizen habe ich die nachfolgenden Zahlen der Abhandlung von H. Grüneberg, Dingl. pol. J. 218, 411 ff., auch Wagner's Jahresb. 1875, 488, entnommen und die Berechnung auf Mineralien als erläuternden Zusatz beigefügt.

Die Resultate der Umrechnung auf Mineralien sprechen nicht für eine besondere Genauigkeit der Analyse dieser Producte, dennoch kommen mit der obigen Zusammensetzung des Rohsalzes nahe übereinstimmende Zahlen heraus, wenn man die erhaltenen Quantitäten mit dem Salzgehalte verrechnet; es ergiebt dies eine Zusammensetzung von:

Chlorkalium	14,87	Proc.
Chlornatrium	25,82	"
Magnesiumsulfat	14,45	"

Die zu 40 Proc. vom Gewicht des Rohsalzes erhaltene erste Korngröße repräsentirte bereits über 50 Proc. des im Abraumsalze vorhandenen Chlorkaliumgehaltes unter Form eines Productes, das in der Zusammensetzung von dem im Laufe der Chlorkaliumfabrikation gewonnenen krystallisirten Carnallit nur durch einen etwas höheren Gehalt an Chlornatrium verschieden ist, sich also ebenso leicht und günstig verarbeiten lassen müßte.

B. Setzverfahren.

Für die weitere Aufbereitung war die Einrichtung so getroffen, daß jede der vier entstandenen Korngrößen in einen getrennten Trichterkasten gelangte und nach Bedarf durch einen am unteren Ende befindlichen Schieber entleert werden konnte.

Die vierte oder gröbste Korngröße ließ man nochmals durch das Walzwerk gehen, worauf sie sich mit auf die übrigen Sorten vertheilte.

Die mehlartige, feinste Partie mit 20,2 Proc. Chlorkalium wurde durch heißes Lösen direct auf Chlorkalium verarbeitet. Die beiden mittleren Korngrößen, die durch Siebe von 8 und 13 mm Lochung hindurchgegangen waren, wurden jede für sich einer weiteren Scheidung durch das sogenannte Setzverfahren unterworfen.

Die dazu bestimmten Setzmaschinen waren von Sievers in Kalk nach Art der von dieser Firma für Kohlen- und Coakswäschen construirten, gleichnamigen Apparate hergestellt und damals noch von intermittirender Wirkung.

Sie fanden sich unter den die Korngrößen II. und III. haltenden Trichtern aufgestellt, so daß sie durch bloßes Ziehen eines Schiebers beschickt werden konnten.

Durch eine feingelochte Platte, die den Salzen zur Unterlage diente, trat dann von unten her kommend eine gesättigte Chlormagnesiumlauge ein und machte eine auf- und absteigende Bewegung, deren Tempo sich bis zu einem gewissen Grade reguliren ließ.

Das Salz wurde beim Durchströmen von der schweren Lauge mit emporgehoben und beim Sinken derselben wieder fallen gelassen, wobei es sich seinem specifischen Gewichte nach so anordnete, daß die schwersten Antheile die tiefste und die leichtesten die höchste Stelle einnahmen.

Eine Dauer von fünf Minuten genügte, um in dieser Beziehung eine hinreichende Sonderung herbeizuführen. Es wurde nun der Gang unterbrochen und

das abgetropfte Salz mittelst Handschaufeln vorsichtig in drei Schichten getrennt abgehoben.

Nachstehende Tabelle zeigt die procentische Quantität und die mittlere Zusammensetzung der bei der Setzarbeit erhaltenen Producte:

Korn Nr. II. ergab:

		Obere Schicht	Mittlere Schicht	Untere Schicht
		Proc.	Proc.	Proc.
	Der Quantität nach:	60	27	13
Procentgehalt des Salzes an:	Chlorkalium	19,6	8	2,9
	Chlornatrium	24,0	38	55,0
	Magnesiumsulfat	2,7	22	29,2
Der Salzgehalt auf Mineralien berechnet entspricht:	Carnallit	72,91	29,76	10,79
	Steinsalz	24,00	38,00	55,00
	Kieserit	3,10	25,30	33,58
	In Summa	100,01	93,06	99,37

Korn Nr. III. ergab:

		Obere Schicht	Mittlere Schicht	Untere Schicht
	Der Quantität nach:	29	31	40
Procentgehalt des Salzes an:	Chlorkalium	19,5	12,6	7,2
	Chlornatrium	23,0	33,2	40,0
	Magnesiumsulfat	2,75	16,2	30,5
Der Salzgehalt auf Mineralien berechnet entspricht:	Carnallit	72,54	46,87	26,78
	Steinsalz	23,00	33,20	40,00
	Kieserit	3,16	18,63	35,07
	In Summa	98,70	98,70	101,85

Die oberste Schicht kennzeichnete sich für beide Korngrößen durch ihre röthliche Farbe als vorwiegend aus Carnallit bestehend und wurde gemeinhin rothes Salz genannt; beide Salze waren nahezu eben so rein wie das beim Sieben erhaltene feinste Product und wurden daher mit diesem zugleich auf Chlorkalium verarbeitet.

Der Quantität nach betrugen diese drei Partien zusammen 61,5 Proc. des angewandten Rohsalzes, ihrem Chlorkaliumgehalte nach aber enthielten sie bereits 76,75 Proc. des in Arbeit genommenen Gesammtgehaltes an Chlorkalium.

Das Lösen dieser Salze ging ähnlich wie beim künstlichen Carnallit mit sehr geringem Aufwand von Dampf vor sich und die klar abgeheberte Lösung ergab reichliche Anschüsse eines hochgrädigen Chlorkaliums.

Von den übrigen Producten wurde nur noch die vom dritten Korn erhaltene mittlere Schicht von weißlichem Ansehen (von den Arbeitern weißes Salz genannt) und zwar in der Weise, wie gewöhnliches Rohsalz auf Chlorkalium verarbeitet, dagegen wurde die mittlere Schicht von Korn II. und die untere Schicht von Korn III. nach der S. 251 beschriebenen Methode auf hochgrädiges Düngesalz verwerthet.

Auf Chlorkalium waren sonach im Ganzen 71,7 Proc. des Rohsalzes enthaltend 84,75 Proc. des gesammten Chlorkaliums zu gute gemacht worden und ergaben ein so günstiges Resultat, daß für 100 kg 80 procentiges Chlorkalium nur 650 kg Rohsalz verbraucht wurden, während sonst dafür 750 kg desselben nöthig waren.

Dabei stellten sich die Kosten obiger Aufbereitung nur auf 10 Pf. pro 100 kg des Rohsalzes, also auf 65 Pf. pro 80 kg reinen Chlorkaliums.

Die weniger verbrauchten 100 kg Rohsalz repräsentirten jener Zeit einen Werth von 1,60 Mk. und da sie in gemahlenem Zustande bezogen worden waren, von 1,70 Mk.

Es blieb also gegenüber der gewöhnlichen Verarbeitung ein Reingewinn von 1,05 Mk. pro 100 kg des 80 procentigen Chlorkaliums übrig, da ein außerdem vorhandener Minderbetrag für Kohlen und Löhne auch den Preisunterschied zwischen Stückensalz und gemahlenem Salz ausglich.

Durch die Preisherabsetzung des Rohsalzes Ende 1865 verringerte sich dieser Gewinn, doch wurden auch in den Jahren 1866 und 1867 für Zwecke der Darstellung der schwefelsauren Kalimagnesia und des Kaliumsulfats noch große Partien des carnallitreichen rothen Salzes dargestellt.

Eine Schwierigkeit dieser Arbeit besteht in den hygroskopischen Eigenschaften der Carnallitsalze, welche schon bei der Ueberführung in ein feineres Korn, mehr aber noch bei jeder Unterbrechung der Arbeit, oder bei feuchter Witterung sich unangenehm geltend machten, indem sie das Walzwerk und die Siebe verschmierten und zu einer öfteren, sehr lästigen Reinigung derselben zwangen.

Aus der Setzmaschine selbst und dem für die Laugen dienenden Bassin brauchte nur alle 10 bis 15 Tage der angesammelte Schlamm entfernt zu werden.

Ende der siebziger Jahre soll das königliche Salzwerk zu Staßfurt diese damals doch mit sehr unvollkommenen Apparaten angestellten Versuche wiederholt haben, wahrscheinlich von dem Gesichtspunkte ausgehend, ob es vortheilhaft sein würde, das Ausklauben des sogenannten Abfallsalzes dadurch zu ersetzen oder dieses selbst noch besser zu verwerthen, doch hat man nichts über darauf gefolgte Aenderungen der bis dahin gebräuchlichen Methode erfahren.

Chlorkaliumgewinnung aus Sylvin zu Kalusz[1]).

Rohmaterial. Der körnig krystallisirte Salzgehalt des Kaluszer Rohsylvins zeigt öfters eine violette Färbung, seltener eine blaue, noch weniger häufig eine rothe.

Die rothe Farbe kommt meist in besonders reinem Sylvin vor, dagegen folgt die blaue Farbe immer dem Steinsalz und wo der Rohsylvin bläulich gefärbt erscheint, oder auch nur ein trübes, milchiges Ansehen hat, verdankt er diese Färbung gewöhnlich kleinen Krystallen von blaugefärbtem Steinsalz, mit denen seine Masse fein durchsetzt ist.

Neben dem Salzgehalt bestand der Rohsylvin etwa zur Hälfte aus Thon, Anhydrit und Gyps und durch Handscheidung desselben resultirte für die Chlorkaliumgewinnung ein Product, welches einzeln bis zu 30 Proc., im großen Durchschnitt aber 24 Proc. Chlorkalium und neben letzterem 26 Proc. Chlornatrium enthielt.

Das beim Gattiren zurückgebliebene, geringhaltige Product mit 10 bis 12 Proc. Chlorkalium neben 38 bis 40 Proc. Chlornatrium wurde durch methodisches Auslaugen in großen Holzkästen auf Siedesalz verarbeitet, wobei das in den Mutterlaugen sich anhäufende Chlorkalium ebenfalls noch zu gute gemacht wurde.

Verarbeitung des Rohsylvins. Durch Anwendung einer Stein- und Walzenbreche zerkleinerte man den Rohsylvin zunächst auf Nuß- bis Eigröße und führte denselben den Lösegefäßen mittelst eines Elevators zu.

Die Lösekästen bestanden aus kräftigen, eisenblechernen Behältern von 6 m Länge, 3 m Breite und 1,3 m Höhe mit doppeltem Boden, der aus einem Holzgitter gebildet und mit Sackzeug belegt war, auf welchem das Salz gleichmäßig ausgebreitet wurde.

Durch Uebersteigrohre, welche unter die Doppelböden herabreichend, dort ihre Einlaßöffnungen hatten, standen je vier solcher Lösekästen unter einander in Verbindung und bildeten nebst vier dazwischen eingeschalteten Kochgefäßen eine Batterie.

---

[1]) Auf das Kaluszer Salzvorkommen und die darauf gegründete Industrie bezügliche Publicationen: Wochenschr. d. niederösterr. Gewerbev. 1866, Nr. 1, 11; Erdmann's Journ. 1868, 103, 250; Foetterle, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1868, 226, 259; v. Kripp, Ebend. 1868, 377, 385, 411, 417; E. Windakiewicz, Berggeist 1869, Nr. 3 u. 102; O. v. Hingenau, Verh. d. k. k. geol. Reichsanst. 1868, 26 u. 1869; v. Hauer, Ebend. 1870, Nr. 1; Foetterle, Ebend. 1871, Nr. 4; das als Manuscript gedruckte Gutachten: Ueber die Kalisalzlagerstätte zu Kalusz von v. Carnall, B. v. Cotta u. E. Windakiewicz, Wien 1873; A. Frank, Vorkommen und Verarbeitung der Kalisalze in Kalusz, im Amtl. Ber. über d. Wiener Weltausst. im Jahre 1873, Braunschweig 1875, S. 378; Pick in Muspratt's techn. Chemie, 1322; Dingl. pol. J. 1871, 202, 477; Berggeist 1875, Nr. 44.

Die Kochgefäße wurden durch cylinderförmige eiserne Kästen von etwa 3 m Durchmesser und 2,5 m Höhe dargestellt, in welchen die aus den Lösekästen übergedrückte Lauge mittelst einer kupfernen Dampfschlange erhitzt wurde.

Die durch den Retourdampf der großen Maschine in einem höher stehenden Reservoir vorgewärmte Löselauge floß zunächst in eins der Kochgefäße und wurde hier noch bis über 90 Grad erwärmt; von da trat sie dann auf die Beschickung des nächstfolgenden Lösegefäßes, diese langsam durchsickernd.

Durch Aufnahme von Chlorkalium ging ihre Temperatur bedeutend herab; das unter dem Doppelboden mündende Steigerohr führte dieselbe von hier aus deshalb zunächst dem folgenden Kochgefäß zu, worin sie wieder auf die frühere Temperatur gebracht wurde, während sie von der nachdringenden Flüssigkeit gedrückt auf die Oberfläche des zweiten Lösekastens übertrat.

In gleicher Weise durchschritt sie dann das dritte und vierte Kochgefäß und die zu ihnen gehörigen Lösekästen.

Dadurch, daß diese Gefäße auf einem gleichen Niveau standen und das in der Reihenfolge als erstes fungirende Kochgefäß zunächst unter vorläufigem Abschließen zu einem höheren Niveau aufgefüllt und erhitzt worden war, dann aber unter Fortsetzung des Erhitzens aus dem höher stehenden, gemeinschaftlichen Laugereservoir nachgespeist wurde, ging diese Circulation ganz automatisch vor sich und nach dem Durchlaufen des vierten Lösegefäßes hatte die resultirende Salzlösung sich genügend mit Chlorkalium gesättigt, um in die Krystallisirkästen abgelassen zu werden.

Gewöhnlich lief dieselbe hierbei mit einer Temperatur von 50 bis 75° und mit einer Dichte von 28° B. (1,236 spec. Gew.) ab und der Ablauf wurde erst unterbrochen, wenn ihre Dichte unter 26° B. (1,215 spec. Gew.) herabkam.

Inzwischen war ebenfalls das zuerst angestellte Lösegefäß aus der Circulation ausgeschaltet, durch einen am Boden befindlichen Hahn in ein gemeinschaftliches Tiefreservoir abgelassen und durch von oben her aufgegebenes kaltes Wasser weiter ausgelaugt worden, bis die abfließenden Wässer nur noch 6 bis 10° B. (1,043 bis 1,073 spec. Gew.) zeigten. Darauf war der abgetropfte Rückstand, aus einem thonigen Schlamme bestehend, entleert und das gereinigte Lösegefäß sofort mit frischem Rohsylvin beschickt worden.

Das vorher zweite Kochgefäß wurde nun beim Wiederbeginn der immer die gleiche Richtung innehaltenden Circulation erstes und das frisch gefüllte Lösegefäß trat als viertes ein.

Nach A. Frank enthielt die in die Krystallisirgefäße ablaufende Lauge im Durchschnitt 15 Proc. Chlorkalium und 17,4 Proc. Chlornatrium, nach dem Auskrystallisiren aber im Sommer 11,5 Proc. Chlorkalium und 20,6 Proc. Chlornatrium, im Winter hingegen 7,2 Proc. Chlorkalium und 22,7 Proc. Chlornatrium.

Die beim Ablaugen der jeweilig ausgeschalteten Lösekästen gewonnenen dünnen Laugen wurden nebst einem Theil der aus den Krystallisirkästen abgelassenen Mutterlauge dem höher gestellten, durch Retourdampf der Maschine erhitzten Reservoir für Löselauge zugeführt, während die übrige Mutterlauge dem Sudhaus für die Darstellung von Siedesalz zugeleitet wurde.

Das hier gewonnene Kochsalz wurde frisch gezogen und noch heiß mit reiner Salzsoole gedeckt, wodurch ein geringer Chlorkaliumgehalt desselben fast gänzlich entfernt wurde.

Den in gewöhnlicher Weise geführten Siedeproceß trieb man nur bis zu einer Concentration der Lauge von 28 bis 29° B. (1,236 bis 1,246 spec. Gew. bei 80° C. gewogen), worauf man die klar abgesetzten Laugen ebenfalls in Krystallisirkästen abließ.

Dort schied sich aus denselben ein Chlorkalium von ungefähr gleicher Beschaffenheit, wie das direct bei der Auslaugung des Sylvins erhaltene, ab; ebenso war der Gehalt an Chlorkalium und Chlornatrium, der bei der Kochsalzgewinnung abfallenden Mutterlaugen vor und nach der Krystallisation des Chlorkaliums, nahezu der nämliche, wie er oben für die Sylvinarbeit angegeben wurde.

In beiden Fällen wurde das Product der Krystallisation durch vorsichtiges Abnehmen in eine obere und eine untere, den Wandungen anhaftende Salzschicht geschieden.

Während die letztere, das etwas schmutzige, sogenannte Nebensalz im trockenen Zustande nur 40 bis 70 Proc. Chlorkalium enthielt und früher vielfach nur als Düngesalz Verwendung gefunden hatte, kam die mechanisch davon getrennte, blendend weiße obere Schicht direct calcinirt bereits auf einen Reingehalt von 85 bis 95 Proc.

Seit Mitte August 1874 wurde die Aufarbeitung dieses Nebensalzes der Art vorgenommen, daß man mittelst desselben Lösegefäße mit Siebböden beschickte, über welche man die für die Krystallisirkästen bestimmte Lauge laufen ließ, bevor sie in jene gelangte.

Hierdurch wurde einerseits nochmals eine mechanische Reinigung (Filtration) dieser Laugen bewerkstelligt, gleicherzeit aber ging noch ein Austausch von Kochsalz gegen Chlorkalium vor sich, welcher das Nebensalz schließlich mit nur 1 bis 2 Proc. Chlorkalium zurückließ.

Die Reinheit des zum Auskrystallisiren gelangenden, schneeweißen Chlorkaliums der oberen Schicht nahm hierdurch der Art zu, daß es nun regelmäßig sofort als 95 procentiges Product gewonnen wurde, während es vorher häufig nur 75 bis 80 Proc. Chlorkalium enthalten hatte und erst durch Decken mit kaltem Wasser auf obigen Grad gebracht worden war, wobei ihm immer noch ein Stich ins Gelbliche anhaftete.

Dank der besseren Abkühlung fällt im Winter das gewonnene Chlorkalium um mehrere Procent reicher aus, als das der Sommerarbeit entstammende.

Nach von mir umgerechneten Angaben von B. Schultze, der 1874 diesem Betriebe vorgestanden und dem ich auch die vorstehenden Details zumeist verdanke, wurde producirt:

	An Chlorkalium in Ganz- und Halbfabrikaten		Dazu verarbeitet an Rohsylvin	
	insgesammt	per Woche	insgesammt	per Woche
	kg	kg	kg	kg
1873				
vom 1. Januar bis 31. December	1 547 660	29 763	11 290 000	217 116
1874				
vom 1. Januar bis 30. October	2 027 157	51 979	13 619 500	391 878
„ 16. Februar bis 15. März .	285 146	71 287	1 562 500	390 625

Die Gewinnung von 100 kg Chlorkalium in den Producten (90er und 95er Chlorkalium) kostete an:

	Rohmaterial			Löhnen	Holz	
	Rohsylvin	Procentgehalt des Sylvins	Chlorkalium		Klafter	(à 15 Mk.)
	kg		kg	Mk.		Mk.
1873						
vom 1. Januar bis 31. December . .	729,5	25,5	186,02	1,81	0,414	6,21
1874						
vom 1. Januar bis 30. October . . .	671,8	24,03	161,46	1,15	0,238	3,57
„ 16. Februar bis 15. März . . .	548,0	25,3	138,6	0,80	0,218	3,27

In 1870 waren vom 1. Januar bis 30. April 4 341 000 kg Rohsylvin mit 24 Proc. an Chlorkalium verarbeitet und dagegen producirt worden:

an Chlorkalium . . . 523 500 kg
„ Düngesalz . . . . 114 150 „ mit 25 Proc. Chlorkaliumgehalt,
im Ganzen also 552 000 kg Chlorkalium.

Die 100 kg Chlorkalium hatten sich damals noch auf 28 Mk. gestellt.

Hiervon entfielen:

8,42 Mk. auf 777 kg Rohsylvin (die 100 kg zu 1,08 Mk., später nur noch zu 1,04 Mk.),
6,40 „ „ 0,4 Klafter Holz (die Klafter zu 16 Mk.),
8,00 „ „ Amortisation, Zinsen und Spesen,
5,18 „ „ Löhne und sonstige Unkosten,
28,00 Mk.

Trotz der späterhin wesentlich günstigeren Arbeit machte bereits die hohe Ziffer für allgemeine Unkosten eine Concurrenz mit Staßfurt unmöglich, denn

nach den dortigen Preisen in 1874 hätten die 100 kg Chlorkalium in Kalusz nur mit 12,5 Mk. bezahlt werden können.

Was die Ausnutzung der vorhandenen Apparate, sowie vortheilhafte Arbeit anbelangt, so dürfte das unter besonderer Aufopferung seitens des Dirigenten in der Epoche vom 16. Februar bis 15. März 1874 erzielte Resultat, wie es oben getrennt angegeben ist, nahezu die Grenze des Möglichen erreichen.

Näheres über die Gründe zum Aufgeben dieses Betriebes siehe S. 77. Siehe auch S. 363 über Versuche zur Verarbeitung des Kaluszer Kainits.

Uebersicht der an die Chlorkaliumfabrikation sich anschließenden Fabrikationszweige.

Am innigsten reiht sich hier die Verarbeitung der Abfälle und Nebenproducte an, soweit dieselbe als Nebenzweig von den Chlorkaliumfabriken betrieben wird; von den Verwendungsarten des Chlorkaliums selbst wird hier nur die zur Herstellung von Kaliumsulfat und Potasche in Betracht gezogen werden, weil diese durch die Höhe ihres Consums mit der Chlorkaliumfabrikation in engster Beziehung steht, auch früher bereits in Staßfurt selbst betrieben wurde.

Die Fabrikation des Conversionssalpeters ist in Lieferung 22 des Handbuches der chemischen Technologie von Bolley-Birnbaum, Bd. 6, Gr. 3 durch J. Uppmann zur eingehenderen Darstellung gekommen.

Von den Abfallproducten dient

a. Der Löserückstand:

1. zur Gewinnung des Kieserits, der seinerseits als Rohmaterial für die Fabrikation des Bittersalzes auftritt;
2. zur Darstellung des Glaubersalzes;
3. als Zusatz bei der Herstellung ordinärer Glassorten.

b. Die Endlauge oder Chlormagnesiumlauge:

1. zur Bereitung des festen Chlormagnesiums sowie der Magnesia und des Magnesiacementes;
2. zur Fabrikation des Broms.

c. Der Löseschlamm oder Klärschlamm:

zur Herstellung von Düngesalzen, wozu auch noch verschiedene Zwischenproducte der Chlorkaliumfabrikation, sowie die schwefelsaure Kalimagnesia, das Kaliumsulfat und Chlorkalium Verwendung finden, weshalb dieselbe besser erst nach diesen Producten zur Abhandlung gelangt.

Die Fabrikation der schwefelsauren Kalimagnesia (des Schoenits) sowie des Kaliumsulfats geschieht entweder aus dem Kieserit und Chlorkalium resp. Carnallit, oder aus dem Kainit und Schoenit als Naturproducten; als weitere Bereitung des Kaliumsulfats schließt sich die durch Erhitzen von Chlorkalium mit Schwefelsäure an, welche Salzsäure als Nebenproduct ergiebt.

Hierauf folgt die Gewinnung der Potasche nach dem Leblanc'schen Verfahren.

Den Schluß bildet die Verarbeitung des Staßfurtits (Boracit) auf Borsäure.

Gewinnung des Kieserits.

Ueber die chemische Constitution und die Eigenschaften des Kieserits wurde bereits S. 29 das Nöthige angegeben.

Als regelmäßiger Betrieb ist seine Gewinnung nur bei solchen Fabriken im Gang, welche sich des Löserückstandes durch Wegwaschen entledigen wollen und dabei gezwungen sind, die unlöslichen Theile zurückzuhalten; andere Fabriken nehmen denselben nur auf, sobald sie eigene Verwendung dafür haben oder, so lange durch lebhaftere Nachfrage begünstigt, der höhere Preis hierzu anregt.

Die Eigenthümlichkeit des Kieserits, erst nach seinem Uebergange in Bittersalz in Wasser löslich zu werden und der Umstand, daß dieser Uebergang in kaltem Wasser sehr langsam durch eine Zwischenstufe hindurch erfolgt, ermöglicht seine Trennung von den ihn umlagernden Salzen.

Dank der Gegenwart des Chlormagnesiums ist der Kieserit beim kochenden Behandeln des Rohsalzes unverändert geblieben und die vom Löserückstande zurückgehaltene Wärme trägt dazu bei, das daneben vorhandene Steinsalz in Lösung zu führen.

Beim Lagern des Rückstandes hingegen genügt schon die geringe Menge hinterbliebener Waschflüssigkeit, um den größten Theil des Kieserits in jene Zwischenstufe umzuwandeln.

Seine Gewinnung ist daher nur aus frischem Löserückstande praktisch und die geringe Größe seiner rundlichen, aber immerhin schweren Körner ermöglicht durch ein mit Absieben verbundenes Schlämmverfahren, seine Trennung von den dabei befindlichen sonstigen unlöslichen Theilen.

Von letzteren ist der weit überwiegende Anhydrit noch schwerer als der Kieserit, zumeist auch in viel größeren Krystallen vorhanden, die durch ihre Tafel- oder Säulenform weniger leicht von der Flüssigkeit fortgeführt werden, während der Boracit haltende Thonschlamm in Wasser noch leichter in Suspension bleibt als der Kieserit.

Der Löserückstand wird dann entweder wie bei G. Lindemann & Co. durch einen kräftigen Wasserstrahl direct aus dem Lösekessel herausgewaschen oder

mittelst kleiner Förderwagen einem zum Lösen bestimmten trichterförmigen Gefäße zugeführt und dort mit Wasser überrieselt.

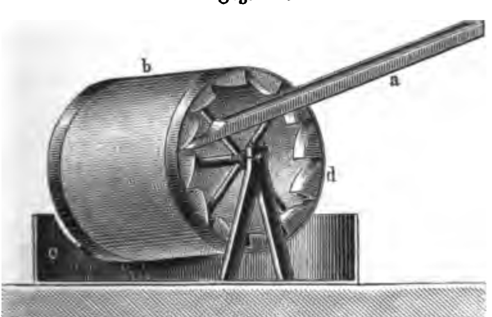
In beiden Fällen wird die von dem mehlartig frei gewordenen Kieserit getrübte Lösung auf metallenes Drahtgewebe geleitet, dessen Maschen etwa 1 mm weite Oeffnungen haben.

Am besten wendet man dazu geköpertes Messingdrahtgewebe an, wie solches in der Zuckerindustrie für die Centrifugen dient; weniger gut für diesen Zweck sind die gepreßten Salzsiebe, weil ihre auf 5 bis 7 cm ohne Unterbrechung parallel verlaufenden Drähte, selbst bei einer Breite der Spalten, die geringer als 1 mm ist, einer höheren Proportion tafelförmiger Anhydritkrystalle Durchlaß gewähren.

Bei Köpergewebe bleiben dieselben nebst Steinsalzstückchen und vereinzelten härteren Boracittheilchen auf dem Siebe zurück.

Da das häufig nöthige Abkratzen des Siebes zum Entfernen dieser Theile dasselbe sehr abnutzt, giebt man ihm entweder eine geneigte Lage, oder man gestaltet es (siehe Fig. 88, Maßstab 3 cm = 1 m) zu einem Cylinder *b* mit Welle und Speichen, dem die durch die Rinne *a* zugeleitete Flüssigkeit durch Einlaufen in Becher *d* die drehende Bewegung ertheilt.

Fig. 88.



Durch geringe Neigung des Siebes nach hinten zu geschieht hier die Abstoßung der gröberen Theile automatisch über die Hinterwand *c* des zum Weiterführen der trüben Flüssigkeit bestimmten Gefäßes hinweg. — Als Sammelgefäß für den Kieserit empfiehlt sich eine, etwa durch Halbiren eines alten Siederohres zu gewinnende Rinne von 6 bis 8 m Länge, siehe Fig. 89 (a. f. S.), welche im Maßstabe von 2 cm = 1 m eine Kieseritwäsche darstellt. Von *b* her fließt Wasser über den in einem Trichter durch einen Rost zurückgehaltenen Löserückstand *g*; der Stoß der unten abfließenden trüben Lösung führt die gröberen Theile *f* über das schräg aufgestellte Sieb *c* hinaus, während in der Rinne *d* unterhalb der Einfallstelle zunächst noch etwas Anhydrit, weiterhin aber der Kieserit *e* zum Absatz gelangt.

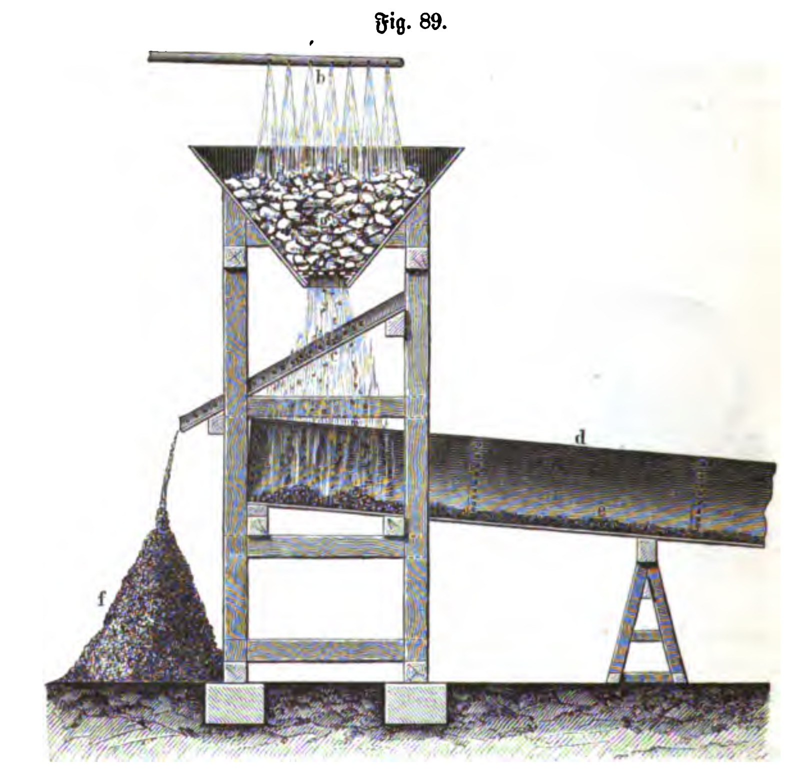
Richtet man die Neigung der Rinne so ein, daß die Flüssigkeit nur noch mit geringer Trübung abläuft, so nimmt dieselbe faßt ausschließlich Thon, Gyps und Boracit als feinsten Schlamm mit fort, der gegenwärtig aber ebenfalls durch Einschalten eines größeren Bassins zur Abscheidung gebracht werden muß.

Durch Beseitigen der Endpartien läßt sich hier sehr reiner Kieserit gewinnen, doch kann der Absatz desselben auch in Kästen vorgenommen werden, wenn die Salzlösung zunächst einen flachen Kasten durchfließt, worin sie den Anhydrit zurückzulassen vermag.

Eine kleinere Menge sehr reinen Kieserits kann aus dem beim Ablaufen der Rohlösung im ersten Absatzgefäße und in der sich anschließenden Rinne hinterbliebenen Kieseritschlamm, siehe dessen Zusammensetzung S. 167, durch geringes Waschen mit Wasser dargestellt werden.

Um das vorzeitige Erhärten zu verhindern, darf der Kieserit nicht zu lange sich selbst überlassen bleiben, da er in größeren Mengen durch die hierbei erfolgende Ausdehnung sogar die Gefäße zu zerreißen vermag; nach einigem Ansammeln wird derselbe daher zusammengehäuft und mittelst Handschaufeln in oben und

Fig. 89.



unten offene, länglich viereckige oder runde, eiserne oder hölzerne Formen eingetragen.

Hierin erhärtet die dickbreiige Masse nach etwa 15 Minuten so weit, daß dieselbe beim Umstülpen der mit Henkeln versehenen und nach unten etwas verengerten Formen, ihre Gestalt behält und nach einer weiteren Spanne Zeit zum Wegführen an ihren Bestimmungsort bereit ist.

Aehnlich wie beim Gyps wird bei der das Erhärten bedingenden Aufnahme von Wasser Wärme frei, welche den Vorgang noch beschleunigt; im Winter geht das Hartwerden daher langsamer vor sich und es empfiehlt sich, das Formen des Kieserits in einem geschützten Raume vorzunehmen.

Nach einigen Tagen sind die Blöcke im Gewicht von 15 bis 25 kg steinhart geworden, jedoch dauert an ihrer Oberfläche die Wasseraufnahme, kenntlich durch Bröcklichwerden bis zur Bildung von Bittersalz, weiter fort; in Folge dessen mußte der in einer Leopoldshaller Fabrik angestellte Versuch, die Kieseritsteine als Pflaster für einen neu erbauten Schuppen zu benutzen, schleunigst wieder aufgegeben werden, weil die weitere Ausdehnung Sockelmauer und Fachwerk zu zerreißen drohte.

Das Formen dieses ohne jede weitere Verpackung den billigsten und bequemsten Transport zulassenden Blockkieserits wurde zuerst von G. Lindemann in Anwendung gebracht. 1867 nahmen Vorster & Grüneberg in England ein Patent auf die Einführung desselben, indem sie ihren dortigen Abnehmern gleicherzeit die Anweisung zu seiner Verarbeitung auf Bittersalz überließen, Frank gegenüber konnte dies jedoch nicht aufrecht erhalten werden, weil er bereits 1865 solchen, zuerst von Lindemann bereitet, dahin ausgeführt hatte.

Qualität. Je nach dem mehr oder weniger sorgfältigen Waschen und Trennen von den unlöslichen Theilen schwankt der Gehalt an diesen sowie an Kochsalz, und bei längerem Lagern ist es der Wassergehalt, welcher bedeutend zunimmt.

In guter Waare, bei welcher öfters eine Garantie auf einen Gehalt von 60 Proc. Magnesiumgehalt geleistet wird, beträgt das Kochsalz selten über 2 Proc. und die unlöslichen Theile meist zwischen 8 und 12 Proc.

Soll der Kieserit gemahlen werden, so muß er vorher durch Calciniren in einem Flammofen (Fig. 69 a. S. 212) seines Wassergehaltes zum größten Theile beraubt werden.

Nachstehend folgt die Zusammensetzung zweier Muster frischen und calcinirten Kieserits:

	Frisch:		Calcinirt:	
	I.	II.	I.	II.
Magnesiumsulfat	60,20 Proc.	58,0 Proc.	81,5 Proc.	77,8 Proc.
Chlornatrium	1,55 „	2,1 „	2,1 „	2,7 „
Unlösl. Theile (namentlich Anhydrit)	10,63 „	13,5 „	14,4 „	17,0 „
Wasser	27,62 „	26,4 „	2,0 „	2,5 „
	100,00 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Da ein Molecül Krystallwasser bei I. 9 Proc., bei II. 8,7 Proc. ausmachen würde, waren also 2 bis 3 Mol. desselben aufgenommen worden.

Die Ausbeute von Blockkieserit beträgt etwa 10 Proc. des verarbeiteten Rohsalzes; Wünsche hatte dieselbe durch gute Ausnutzung auf 12 Proc. heraufgebracht; es wäre also möglich, bedeutende Quantitäten dieses Productes zu gewinnen, doch wird für gewöhnlich nur etwa der zehnte Theil des Löserückstandes auf solchen verarbeitet.

Die Herstellungskosten sind am geringsten bei dem aus dem Kieseritschlamm gewonnenen Producte; bei besonderer Bereitung betragen dieselben je nach der Bequemlichkeit der Einrichtung für 100 kg des Kieserits:

an Arbeitslohn	10 bis 20 Pf.	
„ Wasser	2 „ 5 „	

wozu noch 5 bis 8 Pf. Verladelohn kommen würden.

Zur Bereitung von 100 kg calcinirten Kieserits sind bei nicht zu kleinen Posten 140 bis 150 kg Blockkieserit nöthig; die Kosten für das Calciniren stellen sich für diese Quantität auf 20 bis 45 Pf., wovon etwa $^2/_5$ auf Arbeitslohn und $^3/_5$ auf Kohlen kommen, für das Mahlen und Sieben auf 15 bis 30 Pf.

Der Sack ist hier von etwas dichterer Qualität mit etwa 50 Pf., das Sacken und Zunähen mit 3 Pf. in Anschlag zu bringen.

Je geringer die herzustellende Quantität ist, desto höher stellen sich alle diese Kosten durch das Anheizen des Ofens, Verluste in demselben, Reinigen der Mühle, des Siebes u. s. w.

Gegen Ende der sechziger Jahre war fast allgemein Kieserit gewaschen worden, in Folge dessen hatten sich derartige Vorräthe angehäuft, daß man oft zufrieden war, nur die Unkosten für das Verladen wieder erstattet zu erhalten; bei der späteren geringen Production wurde Mitte 1885 der Preis per 100 kg für Blockkieserit bei 55 bis 60 Proc. Gehalt an Magnesiumsulfat zu 64 bis 90 Pf. und für calcinirten gemahlenen Kieserit bei 70 bis 75 Proc. Magnesiumsulfat zu 3 Mk. notirt.

Die Beliebtheit für landwirthschaftliche Zwecke des mit 80 bis 90 Pf. berechneten fein gemahlenen Kieserits als Naturproduct, siehe S. 92, ist demnach sehr erklärlich, wennschon derselbe nur 32 bis 41 Proc. Magnesiumsulfat enthält.

Anwendung des Kieserits. Der meiste Kieserit dient für die Darstellung von Bittersalz, vor dem er namentlich den billigen Transport voraus hat, in zweiter Linie kommt wohl die Anwendung für Kaliumsulfat. Der Bezug des calcinirten Kieserits kann Vortheile durch seine leichtere Löslichkeit bieten, siehe S. 276.

Für Verwendungsarten, welche specieller den Kieserit im Auge hatten, erhielt G. Clemm, der durch Versuche eine im Vergleich mit dem Bittersalz viel leichtere Abgabe der Schwefelsäure beobachtet haben wollte, ein französisches Patent vom 6. October 1863 (Wagner's Jahresb. 1864, 256 u. 1865, 288), worin er früher von Ramon de Luna und Balard veröffentlichte Arbeiten auf den Kieserit übertrug und erweiterte.

Ramon de Luna (Compt. rend. 1855, Nr. 9; Dingl. pol. J. **138**, 238) wollte, im Großen arbeitend, durch Erhitzen von 2 Thln. des namentlich in der Provinz Toledo vorkommenden, krystallisirten Bittersalzes mit einem Theile Kochsalz bis zum Rothglühen einen Rückstand erhalten haben, der neben Natriumsulfat nur noch wenig unzersetztes Magnesiumsulfat enthielt und hiervon durch Zusatz von etwas Kalkmilch beim Auflösen mit Wasser von 90° befreit wurde.

Ebenso wollte er Salpetersäure von 40° B. durch Erhitzen bis zum Glühen von 2 Thln. Bittersalz mit einem Theile Kali- oder Natronsalpeter dargestellt haben; auch empfahl er zur Chlorbereitung starkes Erhitzen eines Gemisches von Bittersalz, Chlornatrium und Braunstein.

Nach Lunge (Sodaindustrie 26) hat Lord Dundonald bereits 1795 ein Patent erhalten, aus Bittersalz und Steinsalz, die mit Wasser und eisenhaltigem Thon gemengt und geformt, in einem Flammofen erhitzt werden sollten, Glaubersalz zu gewinnen.

Clemm hatte zunächst den von den Salzwerken ausgeklaubten Kieserit mit damals etwa 24 Proc. Magnesiumsulfat im Auge, von dem er im Patente sagt, daß er „gemahlen, sodann durch Auswaschen mit Wasser von etwa anhängenden oder eingeschlossenen Chloralkalien gereinigt und hierauf zu Kugeln, Cylindern oder Ziegeln zusammengepreßt oder gestampft“ in Muffel- oder Flammöfen, oder wenn bereits geformt, in Thoncylindern unter Zuführung von Wasserdampf geglüht und seiner Schwefelsäure beraubt werden solle.

Die Schwefelsäure sollte dann in Bleikammern oder sonstigen Apparaten condensirt werden.

Leichter gelang ihm diese Zersetzung im Gemenge mit Kohle, wobei jedoch viel schweflige Säure gebildet wurde oder unter Beigabe eines gleichen und noch besser eines halben Moleculs Chlornatrium resp. Chlorkalium.

Hierbei sollte unter Entweichen von Salzsäure freie Magnesia und ein Doppelsulfat des Magnesiums mit dem betreffenden Alkalisulfat hinterbleiben.

Die restirende unlösliche Magnesia wollte Clemm nach dem Hydratisiren durch Gyps wieder in Magnesiumsulfat überführen.

Aus einer kochend gesättigten Lösung von Steinsalz mit seinem doppelten Aequivalent Kieserit stellte er nach dem Vorgange Balard's das Doppelsalz des Magnesiumsulfats mit dem Natriumsulfat dar, welches er ja auch auf trockenem Wege erhalten hatte.

Durch Verdampfen sollte aus der gesättigten Lösung dieses Doppelsulfats wasserfreies Glaubersalz ausgesoggt werden, was jedoch bei der geringen Ausbeute und Kostspieligkeit des Verfahrens nicht mit der Gewinnung in der Kälte concurriren konnte.

G. Kerner und E. Gundelach, welche diese in einer bei Börnecke gelegenen Sulfat-Versuchsfabrik in Anwendung gebrachten Methoden einer Prüfung unterzogen, fanden nach mündlicher Mittheilung, daß die betreffenden Zersetzungen keineswegs so glatt und leicht vor sich gingen; zur Gewinnung der im Kieserit enthaltenen Schwefelsäure empfehlen sie, auf Versuche im Kleinen gestützt, in gewöhnlichen Röstöfen ein Gemenge von Pyrit mit calcinirtem Kieserit der Glühhitze auszusetzen.

Precht (Chem. Ind. 1881, 350) schlägt vor, den Kieserit anstatt des Chlormagnesiums auf Magnesia, zur Herstellung basischer Steine, zu verarbeiten.

Um das Mahlen zu erleichtern, soll der Kieserit gleich bei der Gewinnung mit 10 Proc. Braunkohlenstaub gemengt und am besten in Form dünner Platten in Muffelöfen, oder in vertical stehenden Thonretorten geglüht werden.

Nach der Formel: $2MgSO_4 + C = 2MgO + 2SO_2 + CO_2$ entsteht hierbei unter Entweichen von Kohlensäure und schwefliger Säure Magnesia, welche weiß von Farbe der Hauptsache nach nur durch Calciumsulfuret verunreinigt ist. Letzteres kann durch Kochen des Productes mit einer Lösung von

Chlormagnesium unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in Chlorcalcium und sich abscheidende Magnesia zerlegt werden.

Bei einem Gehalt des Kieserits an 60 Proc. Magnesiumsulfat würde die Ausbeute an Magnesia etwa 20 Proc. betragen.

Ein den Bleikammern schädlicher Gehalt an Salzsäure der hierbei gewonnenen schwefligen Säure soll durch Waschen des Gases zurückgehalten werden; einfacher dürfte es jedoch sein, durch sorgfältigeres Waschen dem Kieserit bereits das diese Störung veranlassende Chlornatrium zu entziehen.

H. Grüneberg (Ber. chem. Ges. 1872, 840) versuchte, wohl von der guten Wirkung des Calciumsulfats im Scott'schen Cement ausgehend, mittelst des Kieserits einen ähnlichen Cement darzustellen.

Zwei Mischungsgewichte Kieserit mit einem Mischungsgewichte Kalkhydrat und Wasser gemengt, erstarrten unter Erwärmung, indem die Hälfte des Kieserits mit dem Kalkhydrat in Calciumsulfat und Magnesia überging. Wurde das bisher nicht weiter brauchbare Product ziemlich stark geglüht und nach dem Pulvern aufs Neue mit Wasser angerührt, so erhärtete dasselbe zu einer marmorähnlichen Masse, die der Feuchtigkeit bis zu einem gewissen Grade widerstand und namentlich durch ihre größere Härte vor dem Gyps den Vorzug verdienen dürfte.

Nach dem Vorgange Archereau's und Anderer, die durch Glühen von Gyps mit Kieselsäure ersteren in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegen, das Gemisch beider aber dadurch trennen wollen, daß sie es abgekühlt einem Drucke von 3 bis 4 Atmosphären aussetzen und so die schweflige Säure in verdichteter Form und für Eiserzeugung tauglich gewinnen, schlug Wagner vor, den Kieserit (Wagner's Jahresb. 1865, 271) namentlich unter Zusatz von Borsäure in gleicher Weise zur Darstellung von Sauerstoff und schwefliger Säure zu verwenden.

1 kg Kieserit würde hierbei 115,9 g oder 90,9 Liter Sauerstoffgas ergeben und die hinterbleibende borsaure Magnesia könnte durch wässerige schweflige Säure wieder in Borsäure und zum Bleichen dienendes Magnesiumsulfit zerlegt werden.

Bittersalz aus Kieserit.

Allgemeines über Bittersalz. Epsomit. Schwefelsaure Talkerde.

$$MgOSO^3 + 7HO = MgSO_4 + 7H_2O.$$

					Wasserfrei		
1 Mol.	MgO	= 40 =	16,26	Proc.	MgO	40 = 33,33	Proc.
1 „	SO_3	= 80 =	32,52	„	SO_3	80 = 66,67	„
7 „	H_2O	= 126 =	51,22	„			
Moleculargewicht		246	100,00	Proc.		120 100,00	Proc.

Das Bittersalz wurde 1695 zuerst aus dem Epsomer Bitterwasser dargestellt.

Aus der Zersetzung von Magnesiumsilicat oder Magnesiumcarbonat in Berührung mit verwitternden Schwefelkiesen oder Gypslösung resultirend, gelangt es in die Quellen und in das Meerwasser und tritt als Verdunstungsrückstand oft auch in fester Form auf.

So sollen bei Shell Mound am Tennesseeflusse (Nordamerika) und bei Omaha an der Union-Pacific-Eisenbahn mächtige Ablagerungen des Epsomits vorkommen, von denen die letztere durch Gegenwart von Chlormagnesium sich als Rest einer ehemaligen Ablagerung von Mutterlaugensalzen documentirt.

Mit ihm zusammen auftretendes Natriumsulfat ist meist wohl auf Kosten vorhandenen Chlornatriums entstanden, so im Astrakanit, Na_2SO_4, $MgSO_4 + 4H_2O$, bei dessen Bildung in den Bitterseen Südrußlands nach meiner Ansicht (Chem. Ztg. 9, 451) wohl auch die Winterkälte eine Rolle gespielt und das unter diesen Bedingungen löslichere Chlornatrium über dem Astrakanit geschichtet hat.

Das Bittersalz krystallisirt in Nadeln oder Prismen des rhombischen Systems, die gewöhnlich mit zwei Flächen zugeschärft sind.

Spec. Gew. des Bittersalzes 1,67 bis 1,68; des wasserfreien Magnesiumsulfats 2,65.

Spec. Wärme des krystallisirten Bittersalzes

bei 20 bis 42° nach Kopp 0,3165
„ 22 „ 100° „ Pape 0,407,

des wasserfreien Magnesiumsulfats

bei 25 bis 100° nach Pape 0,225.

Beim Mengen von 100 Thln. Wasser mit 85 Thln. Bittersalz, beides von Temperatur der Luft, trat nach Rüdorff eine Temperaturerniedrigung der Lösung um 8° ein.

Bei 0° sollen 100 Thle. Wasser 25,76 Thle. Magnesiumsulfat und für jeden weiteren Grad noch 0,47816 Thle. desselben aufnehmen.

	100 Thle. Wasser lösen Magnesiumsulfat		100 Thle. Lösung enthalten nach obigen Zahlen	
	nach obigen Zahlen	nach Mulder	Magnesiumsulfat	krystallisirtes Bittersalz
Bei 0°	25,8 Thle.	26,9 Thle.	20,51 Thle.	42,05 Thle.
10°	30,5 „	31,5 „	23,37 „	47,91 „
20°	35,3 „	36,2 „	26,09 „	53,48 „
30°	40,1 „	40,9 „	28,62 „	58,67 „
40°	44,9 „	45,6 „	30,99 „	63,52 „
50°	49,7 „	50,3 „	33,20 „	68,06 „
60°	54,5 „	55,0 „	35,28 „	72,31 „
70°	59,2 „	59,6 „	37,19 „	76,23 „
80°	64,0 „	64,2 „	39,03 „	80,01 „
90°	68,8 „	68,9 „	40,76 „	83,55 „
100°	73,6 „	73,8 „	42,40 „	86,91 „

Vergleichung des specif. Gew. und Gehaltes von Lösungen der schwefelsauren Magnesia nach Gerlach bei 15°.

Wasser von 15° = 1 gesetzt.

Procente an $MgSO_4$	Specif. Gew.	Procente an $MgSO_4+7H_2O$	Procente an $MgSO_4$	Specif. Gew.	Procente an $MgSO_4+7H_2O$
1	1,01031	2,05	14	1,15083	28,70
2	1,02062	4,10	15	1,16222	30,75
3	1,03092	6,15	16	1,17420	32,80
4	1,04123	8,20	17	1,18618	34,85
5	1,05154	10,25	18	1,19816	36,90
6	1,06229	12,30	19	1,21014	38,95
7	1,07304	14,35	20	1,22212	41,00
8	1,08379	16,40	21	1,23465	43,05
9	1,09454	18,45	22	1,24718	45,10
10	1,10529	20,50	23	1,25972	47,15
11	1,11668	22,55	24	1,27225	49,20
12	1,12806	24,60	25	1,28478	51,25
13	1,13945	26,65	25,248	1,28802	51,76

Dichte von Lösungen des Bittersalzes nach Oudemans (Ztschr. anal. Ch. 1868, 419).

Procente an $MgSO_4 +7H_2O$	Spec. Gew.	Procente an $MgSO_4 +7H_2O$	Spec. Gew.	Procente an $+7H_2O$ $MgSO_4$	Spec. Gew.	Procente an $MgSO_4 +7H_2O$	Spec. Gew.
5	1,024	9	1,044	25	1,128	36	1,190
6	1,029	10	1,049	28	1,145	38	1,202
7	1,034	15	1,075	30	1,156	39	1,208
8	1,039	20	1,101	35	1,185	40	1,214

In 100 Thln. bei 15° gesättigter Lösung sind nach Schiff enthalten:
Bei Weingeist, dessen Gew.-Proc. an Alkohol betragen:

10	20	40
39,3 Thle.	21,3 Thle.	1,62 Thle. kryst. Bittersalz

Bei Gemengen mehrerer Salze, welche entweder unter einander Doppelsalze oder Krystalle isomorpher Mischungen bilden, verdrängt nach Rüdorff (Ber. chem. Ges. **18**, 1159) ein Ueberschuß des einen eine gewisse Menge des anderen aus der Lösung, während bei Salzen, welche eine derartige, gegenseitige moleculare Attraction nicht besitzen, weder das eine noch das andere Salz eine Wirkung auf die gesättigte Lösung eines Gemenges beider ausübt.

Die 7 Mol. Wasser des Bittersalzes sind nicht sämmtlich in gleicher Weise gebunden. So tritt an die Stelle des siebenten Moleküls häufig ein Molecül Kaliumsulfat oder Natriumsulfat; im Astrakanit sind nur noch vier derselben vorhanden, im Kieserit durch Wirkung des Chlormagnesiums nur noch eins.

Auch beim Erhitzen des Bittersalzes tritt dieser Umstand hervor, indem 5 Mol. bei 100° weggehen (nach Thorn restirt bei 100 bis 130° 1$^1/_9$ Mol.), das sechste beim Erhitzen bis 160° und das letzte erst über dieser Temperatur.

Dem Wasserdampfe von 100° C. ausgesetzt verliert Bittersalz 1 Mol. seines Wassers.

In Weißglühhitze wird Magnesiumsulfat in Berührung mit Kohle zu hinterbleibender Magnesia zerlegt.

Geschichtliches. Namentlich zur Appretur von Baumwollengeweben benutzt, ist in England der Consum an Bittersalz stets viel bedeutender gewesen, als in anderen Ländern; aus Magnesit und Schwefelsäure dargestellt, betrug der jährliche Verbrauch dort in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre bereits 12 Mill. Kilogramm.

Trotzdem Freydier-Dubreul (Ber. chem. Ges. 1873, 1270) nachwiesen, daß statt der Schwefelsäure schweflige Säure für diese Fabrikation verwendet werden könnte, ist seit dem Auftreten des Blockkieserits als Handelsproduct der Magnesit und Dolomit als Rohmaterial auch dort fast gänzlich verdrängt worden.

In Staßfurt wurde die Gewinnung aus Kieserit nach der Krisis von 1864 namentlich von Vorster & Grüneberg und Friedr. Müller aufgenommen, bei der damaligen Geringfügigkeit des deutschen Consums aber später wieder aufgegeben.

Von Ende 1870 ab waren dann Wüstenhagen & Co. in Hecklingen alleinige Vertreter dieser Branche, bis 1873 die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall und weiterhin auch die Staßfurter Chemische Fabrik dieselbe ebenfalls aufnahmen.

Der deutsche Consum, der Mitte der siebziger Jahre etwa 500 000 kg betragen haben mag, ist gegenwärtig auf eine Höhe von 2,5 Mill. Kilogramm angewachsen, während Ausgangs der siebziger Jahre die zur Zeit in eine Actiengesellschaft umgewandelte Fabrik von William Jones & Co. in Middlesbro'-on-Tees allein bereits 3,5 Mill. Kilogramm Bittersalz darstellte.

Die Gewinnung des Bittersalzes aus dem Kieserit geschieht entweder durch Auskrystallisiren einer heiß gesättigten Lösung, wobei dann nur die Mutterlauge verdampft wird (Vereinigte Chemische Fabriken) oder durch vor-

heriges Verdampfen einer weniger concentrirten Lösung (Wüstenhagen und Jones).

Das Trocknen der Krystalle nimmt man in Deutschland durch Wärme vor, in England dienen hierfür Centrifugen.

Lösen des Kieserits.

Wie früher gesagt, nimmt der Kieserit durch Calciniren zum Verjagen seines Krystallwassers, wozu eine Temperatur von über 160° nöthig ist, die leichte Löslichkeit des gewöhnlichen Magnesiumsulfats an; diese Methode wurde von Vorster & Grüneberg angewandt und in England eingeführt.

Bei Wüstenhagen wird der an der Luft etwas verwitterte Kieserit ohne weitere Vorbereitung mittelst Dampf gelöst, wozu ein etwas größerer Dampfaufwand nöthig ist.

Die einfachste Methode, denselben löslich zu machen, fand Wünsche 1873; dieselbe beruht in dem Einweichen des in Stücke zerschlagenen Kieserits in Mutterlauge von der Bittersalzgewinnung, die auch mit Wasser verdünnt werden kann. Der Kieserit geht hierin unter allmäligem Vordringen bis zur Mitte in Bittersalz über, was sich durch den geringeren Zusammenhang und eine streifig krystallinische Structur der durchgebrochenen Stücke zu erkennen giebt. Da er hierbei sein Volumen stark erhöht, darf er nur locker eingelegt werden und um die Wirkungen der Ausdehnung auf die Kastenwandungen zu vermeiden, hatte Wünsche diesen eine nach oben stark erweiterte Form gegeben.

Viel langsamer geht diese Umwandlung durch öfteres Ueberspritzen des in Stücke zerschlagenen Kieserits mittelst einer solchen Bittersalzlösung vor sich.

Diese Methode von Wünsche hat den Vorzug, direct viel Dampf beim Lösen zu sparen, weiter aber auch noch das Verdampfen des als Krystallwasser aufgenommenen Antheils der Lauge zu vermeiden.

Zum Lösen des Kieserits dienen ähnliche mit Einströmung directen Dampfes versehene Gefäße, wie die für Chlorkalium beschriebenen Lösekessel.

Dank der Anwendung calcinirten Kieserits genügte bei Jones, wo ich 1871 diese Fabrikation sah, ein gußeiserner Cylinder von etwa 4 cbm Inhalt für die damals schon bedeutende Production.

In demselben war ein stehendes Rührwerk angebracht und die Uebertragung der Bewegung auf das über dem Lösegefäß befindliche und mit bequemer Ausrückvorrichtung versehene Zahnradvorgelege geschah durch eine schlaff hängende Kette, wodurch die bei Anwendung von Riemen häufig vorkommenden Störungen im Betriebe vermieden wurden.

Bei Wüstenhagen war früher eine Anzahl Lösekessel von noch geringeren Dimensionen im Gebrauch, welche etwa in halber Höhe doppelte Lochböden trugen, auf die schräg und locker eingestellt die Kieseritsteine von 20 bis 25 kg Gewicht direct aufgegeben wurden; gegenwärtig sind dieselben durch größere Lösekessel ersetzt.

Hier wie bei Jones wurde durch Einlassen von Dampf die Lösung in Wasser, trübe und mit wenig über 100° Temperatur gewogen, nur bis etwa

32° B. (1,2788 spec. Gew.) gesättigt. Bei dem gewöhnlichen Kochsalzgehalt des Kieserits von 2 Proc. entsprach dieser Grad einer kalt gesättigten Lösung, welche also noch kein Bittersalz abschied. Die trübe Lösung wurde dann in Klärkästen abgelassen, von denen bei Wüstenhagen eine ganze Anzahl vorhanden war, welche der Reihe nach beschickt wurden; am Grunde des Lösekessels und auf dem Doppelboden hinterblieb hierbei nur etwas grober Anhydrit, der von Zeit zu Zeit entfernt wurde.

Nach dem Stehen über Nacht war die Lösung völlig klar abgesetzt und konnte nun durch Abhebern von dem am Boden lagernden aschgrauen Schlamme getrennt werden.

Letzteren ließ man ebenfalls von einer Anzahl Operationen zusammenkommen, wobei er sich so dicht zusammensetzte, daß er mit der Schaufel bequem ausgestochen und ohne besonderen Verlust an Lösung beseitigt werden konnte.

Bei Jones wurde der trübe Theil der Lösung noch durch Leinentuch filtrirt, welches über ein Reservoir gespannt war, und gegenwärtig wird dort wohl eine Filterpresse die prompte Trennung des Schlammes von der Lauge besorgen.

Bei Anwendung der vorbeschriebenen Ueberführung des Kieserits in Bittersalz durch Aufgeben einer Lösung desselben, würde auch Ablaugen mit kaltem oder mäßig warmem Wasser bereits zum Ziele führen.

Man hätte dann nur eine Anzahl jener Gefäße nach Art eines Shanks'schen Laugesystems zusammen zu kuppeln und die kalt gesättigte Lauge immer von dem zuletzt mit Kieserit in Stücken lose beschickten Kasten abzuziehen, das Wasser aber am anderen Ende des Systems aufzugeben.

Bei den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall waren zwei mit Rührwerken versehene Lösekessel von etwa 20 cbm Inhalt im Gebrauch, und die Lösung des unter Kochen eingetragenen gröblich zerkleinerten Kieserits wurde kochend und trüb gewogen im Sommer zu 36° B. (1,325 spec. Gew.), im Winter zu 35° B. (1,313 spec. Gew.) gebracht.

Dank des großen Inhalts konnte man dieselbe ohne zu starke Abkühlung genügend lange sich klären lassen (was bei einer kochend gesättigten Lösung auch leichter vor sich geht), darauf aber klar abgehebert direct in die eisernen Krystallisirkästen überziehen.

Der im Lösekessel hinterbliebene Rückstand wurde unter dem Gange des Rührwerks mit viel Wasser aufgekocht und die Masse nun erst in einen Absatzkasten entleert.

Die von dem völlig erschöpften Absatz getrennte dünne Lauge diente für die nächste Löseoperation an Stelle von Wasser.

Verdampfung und Krystallisation der Bittersalzlaugen.

Die Verdampfung der kalt gesättigten klaren Lösung geschah bei Wüstenhagen in Sattelpfannen mit flach gewölbter Bodenplatte, die bei 6 m Länge etwa einen Meter größte Tiefe hatten und durch eine vorgelegte Treppenrostfeuerung für Braunkohlen geheizt wurden.

Bei Jones dienten ordinäre Steinkohlen zum Heizen der beiden Flammrohrpfannen von 9 m Länge bei 1,25 m Tiefe, von denen jede mit drei Flammrohren, die seitlichen von 35 cm Durchmesser, versehen war.

In diesen Apparaten, deren nähere Beschreibung bereits beim Chlorkalium gegeben wurde, Fig. 63 bis 66 auf S. 190, brachte man die Lauge im Winter auf 34° B. (1,3015 spec. Gew.), im Sommer auf 35° B. und heberte dieselbe nach einstündigem Absetzen in die Krystallisirgefäße ab.

Bei Wüstenhagen waren die eisernen Krystallisirkästen mit Holzbühnen in Größe und Form vollkommen mit den bei Chlorkalium, Fig. 39, S. 173, gezeichneten, identisch, bei Jones hatte man dagegen theils eiserne, theils hölzerne Kästen ähnlicher Form mit Walzblei von 3 mm Dicke ausgefüttert, damit bei dem ausschließlichen Gebrauch des dortigen Productes für Appreturzwecke jede Berührung mit Eisen ausgeschlossen sei.

Unter möglichster Abhaltung kalten Luftzuges war nach drei bis vier Tagen die Lauge annähernd auf die Temperatur der Luft angekommen und am Boden hatte sich eine 25 bis 30 cm dicke Schicht eines lockeren, gleichmäßig ausgebildeten Salzes in dünn säulenförmigen Krystallen abgesetzt.

An den Wandungen hatte die Schicht nur 8 bis 10 cm Stärke und da, wo kalter Luftzug zugekonnt hatte, fand sich häufig ein Salz in harten, würfelförmig verkürzten Prismen, oft von 2 bis 3 cm Durchmesser vor, welches getrennt gehalten wurde.

In den bleiausgeschlagenen Kästen kam dies nur seltener vor, auch war dort das Salz feiner nadelförmig, was durch etwas stärkeres Verdampfen veranlaßt wurde.

In beiden Fällen war das auskrystallisirte Salz frei von Kochsalz, dagegen war der Chlornatriumgehalt der Mutterlauge bereits auf 5 bis 6 Proc. des wasserfreien Salzrückstandes angewachsen, während er in der Rohlösung nur etwa 2,5 bis 3 Proc. desselben betragen hatte.

Bei Jones, wo das Klären der Rohlaugen nicht so gründlich geschah, setzte sich auch, begünstigt durch die etwas höhere Verdampfung am Grunde der Pfannen ziemlich viel Schlamm ab, der nach dem Abhebern der klaren Lauge mit Wasser herausgespült, von der oben sich sammelnden Lauge getrennt und nochmals mit Wasser erschöpft wurde.

Die hinterbliebenen Mutterlaugen wurden wiederholt zum nämlichen Grade verdampft, wonach sie immer wieder ähnlich reichliche Absätze von Bittersalz ergaben, welches nun aber einen geringen Gehalt an Kochsalz aufwies.

Die allmälig eine dunklere Farbe zeigende Lauge wurde darauf einmal bis zur kräftigen Salzhaut 35 bis 36° B. (1,313 bis 1,325 spec. Gew.) concentrirt, worauf ein Salz auskrystallisirte, welches durch Umlösen zu gute gemacht wurde; die Mutterlauge desselben wurde dann als weiter unbrauchbar weggelassen. Dieses Salz ließ bereits an seiner Oberfläche kleine Würfelchen von Kochsalz erkennen, auch enthielt es meist etwas wasserärmeres Salz, sowie ein Doppelsulfat des Natriums und Magnesiums ($Na_2SO_4, MgSO_4 + 6H_2O$)[1].

[1]) Da die Bildung dieses Doppelsalzes nur bei einer Temperatur von über 36,5° stattfinden soll, wäre es möglich, durch rechtzeitiges Trennen der Lauge, beim weiteren Erkalten noch etwas reineres Salz zu gewinnen.

Nach vorherigem geringen Abspülen mit Wasser ergiebt dasselbe durch Umkrystallisiren aus kochend gesättigter Lösung ein brauchbares Bittersalz und eine Mutterlauge, die der übrigen zugefügt wird.

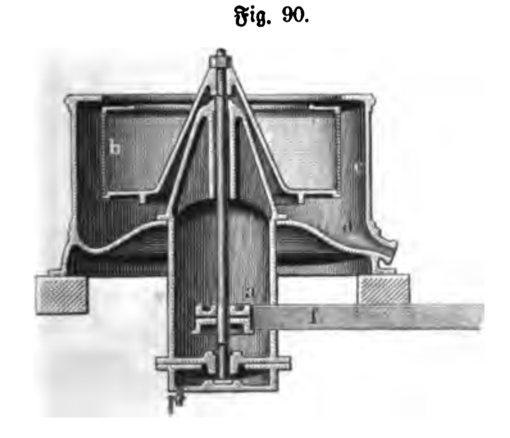
Das, wie früher gesagt, getrennt gehaltene harte Wandsalz wird mit Wasser zu einer kaltgesättigten Lösung gebracht, welche dazu dient, das auf den Bühnen abgetropfte Bittersalz durch Ueberrieseln von der noch anhängenden Mutterlauge zu befreien und etwas zu reinigen.

Sämmtliche Partien des Bittersalzes wurden früher auf einer Lecke zusammengeführt, so daß durch das weiterhin noch vervollständigte Mengen eine mittlere Qualität mit 0,5 bis 1 Proc. Kochsalzgehalt resultirte; gegenwärtig werden durch Getrennthalten mehrere Qualitäten producirt, von denen die reinste fast gänzlich frei von Kochsalz ist.

Fertigstellung des Bittersalzes durch Centrifugiren oder Trocknen.

Bei Jones wurde das in den Krystallisirkästen zusammengehäufte Salz direct der Wirkung einer Centrifuge (essoreuse, in Nordfrankreich turbine) Fig. 90 (Maßstab 3 cm = 1 m) ausgesetzt, wobei die durch den Siebkorb *b* aus geköpertem Messingdrahtgewebe ausgeschleuderte Mutterlauge von dem gußeisernen Mantel *c* zurückgehalten bei *d* zum Abfluß kam und gegen Ende der Operation durch Einspritzen von 1 bis 2 Liter, aus gröberen Krystallen gewonnener, kalt gesättigter Bittersalzlösung noch vollständiger entfernt wurde; Mutterlaugensalz weichte man vor dieser Behandlung mit etwas kaltem Wasser ein. — Der Betrieb der zuletzt etwa 1000 Touren per Minute ausführenden Centrifuge geschah durch die Riemenscheibe *a* und den Riemen *f* von unten her; in circa 10 Minuten war eine Operation vollendet, so daß im Tage 2000 kg fertig gestellt werden konnten.

Fig. 90.



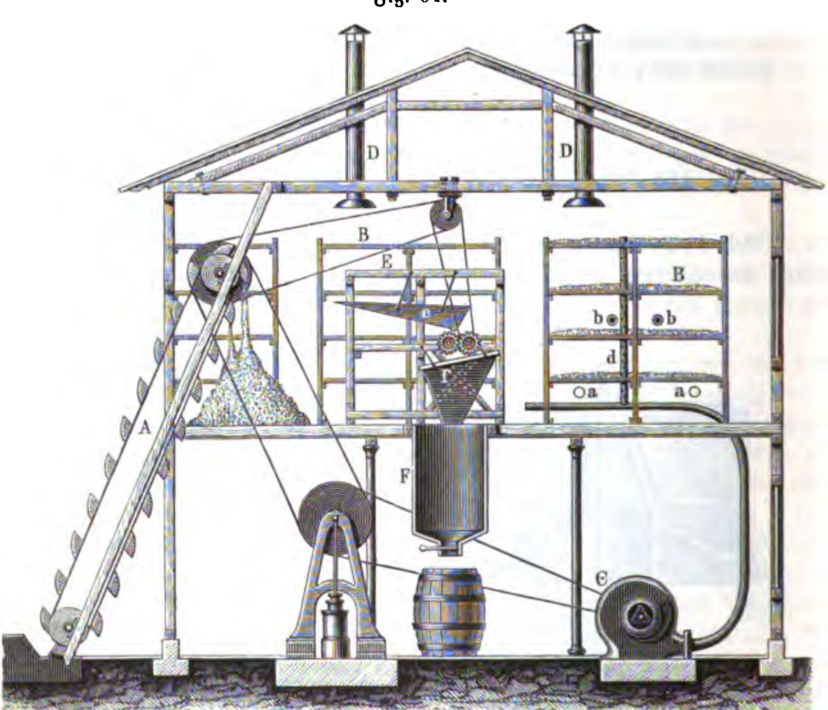
Durch die lebhafte Bewegung wurde das frische Salz in seine elementare Gestalt zerlegt und kam als eine sich kaum noch feucht anfühlende Masse von feinen, seidenglänzenden Nadeln mit 3 bis 5 Proc. Feuchtigkeit in mit blauem Papier ausgeschlagene Fässer von etwa 100 kg Inhalt.

Dank dieser einfachen Bereitung wurde das Product dort zur Hälfte des damals in Deutschland dafür geforderten Preises abgegeben.

Bei Wüstenhagen wird das Bittersalz in einer neben dem Krystallisirraum in der ersten Etage über dem Packraum gelegenen, geheizten Trockenstube (étuve) gründlich getrocknet.

Die Skizze Fig. 91 zeigt im Maßstabe von 1 cm = 1 m diese Einrichtung. Der Elevator *A* befördert das Bittersalz aus der Lecke nach der Trockenkammer, wo es durch Frauen möglichst gleichmäßig in 5 bis 6 cm dicker Schicht auf Trockentischen *B* ausgebreitet wird, von denen je vier über einander hölzerne Stellagen bilden, welche den gesammten Raum aufs Beste ausnutzen.

Fig. 91.



Durch mehrmaliges Umharken und Wenden wird es hier bei einer zwischen 35 und 45° erhaltenen Temperatur binnen vier bis sechs Stunden zur Trockene gebracht; unterbleibt das Wenden, so beginnt an der Oberfläche das Salz bereits zu verwittern, bevor es bis unten hin trocken geworden ist.

Die Heizung geschah früher durch einen Caloriförn, dessen Warmluft in den Eisenblechrohren *a* circulirte, weiter aber noch durch den die Rohre *b* durchlaufenden Abdampf der Maschine, zu dem auch noch directer Dampf zugelassen werden konnte.

Da ein zu starkes Trocknen nicht nur einen Gewichtsverlust veranlassen, sondern auch noch dem Aussehen der Waare schaden und ihr den natürlichen

Krystallglanz nehmen würde, ist es wichtig, einen Luftwechsel hervorzurufen. Der Ventilator *C* führte deshalb einen kräftigen Strom trockener Luft zu, welche durch Oeffnungen in senkrechten Blechrohren, wie bei *d* ein solches dargestellt ist, zwischen den Trockentischen entwich.

Zum Abziehen der feuchten Luft waren gleichmäßig vertheilt eine Anzahl Ventilationsrohre *D* vorhanden, über dem Dach durch Hauben geschützt und mit Klappen zum Reguliren des Zuges versehen.

Mitten im Raume fand sich an der Stellage *E* aufgehangen ein Aufschüttetrichter *e*, der durch einen Dreischlag in Rüttelbewegung versetzt, das aufgegebene trockene Salz zwischen zwei in entgegengesetzter Drehung befindlichen hölzernen Walzen hindurch passiren ließ.

Da die Walzen einen spaltförmigen Zwischenraum von 1 cm Breite frei ließen, wurden zusammengebackene Klumpen nur zerdrückt und die frei gelegten Krystalle gelangten durch die Längsmaschen des gleichfalls in Rüttelbewegung befindlichen Siebes *f* in den Sammeltrichter *F*, aus dem die untergestellten Fässer von 150 bis 250 kg Inhalt durch Ziehen eines Schiebers gefüllt werden konnten.

Die Längsdrähte des gepreßten Salzsiebes hatten 2 mm Stärke und ließen Spalten von gleicher Weite zwischen sich, so daß gröbere Klümpchen über das Sieb hinausgeführt und umgelöst wurden; gegenwärtig ist statt dieser etwas complicirten Vorrichtung eine kleine, innen emaillirte eiserne Salzmühle mit weitem Ausfallspalt im Gebrauch, welche, je nachdem sie gestellt wird, ohne Abfall zu geben, das Salz ebenfalls nur zerdrückt oder auch pulverisirt.

In Folge der Einführung des Verdampfens der Chlorkaliumlaugen mittelst Dampf und Vacuum, siehe S. 194, wurde jede andere Wärmequelle überflüssig. An Stelle der Blechrohre *a* durchläuft die gußeiserne Brüdenleitung der Vacuumpfanne den Trockenraum, bevor sie zur Vacuumpumpe gelangt und in dem engeren Rohr *b* läßt man wohl den vom Heizen des Vacuumapparates abgehenden Dampf oder das dort condensirte Wasser circuliren.

Auch der Ventilator steht unbenutzt da, hingegen hat man das Dach in seiner ganzen Länge oben geöffnet und mit einem Brodemfang überdeckt; bei trockenem Wetter werden außerdem noch die Fenster geöffnet, wobei aber vorgehangenes Sackzeug einen Schutz gegen Staub und Ruß gewährt.

Bei den chemischen Fabriken zu Leopoldshall war die Trockenstube durch am Boden hinlaufende Dampfrohre geheizt und flache Horden von reichlich 1 m Länge und 50 cm Breite wurden fertig beschickt in Abständen von 15 cm über einander in ein festes Gestell eingeschoben.

Das Sieben des trockenen Productes geschah durch Handbetrieb und der Gehalt desselben an Chlornatrium blieb unter 0,5 Proc.

Zur Darstellung von 100 kg Bittersalz sind unter Voraussetzung eines größeren Betriebes und einer mittleren Qualität des Productes nöthig:

125 bis 130 kg Kieserit à 70 Pf. . .	=	0,86 bis 0,91 Mk.
25 kg Steinkohle oder		
0,75 bis 1 hl Braunkohle à 32 Pf. . .	=	0,24 „ 0,32 „
Transport		1,10 bis 1,23 Mk.

		Transport	1,10 bis 1,23 Mk.
Arbeitslohn	. . . .	=	0,50 „ 1,00 „
Faßtage	. . . .	=	1,00 „ 1,00 „
Sonstige Unkosten	. . . .	=	0,25 „ 0,50 „
		In Summa	2,85 bis 3,73 Mk.

Wüstenhagen stellt zur Zeit drei verschiedene Qualitäten des Bittersalzes her, von denen die der deutschen Pharmacopoe entsprechende, mit I^aa bezeichnete, nur noch einige Hundertstel Procent Chlornatrium enthält und je nachdem dasselbe in Säcken oder Fässern verpackt werden soll, mit 6,60 Mk. oder 7 Mk. per 100 kg berechnet wird.

Das gewöhnliche I^a, welches der früheren Waare entspricht und bis zu 0,5 Proc. Chlor, entsprechend 0,82 Proc. Chlornatrium enthält, kostet in gleicher Weise per 100 kg 5,20 bis 5,50 Mk.

Ein drittes für technische Zwecke namentlich in Appreturanstalten benutztes, welches etwa 0,25 Proc. Chlor gleich 0,41 Proc. Chlornatrium aufweist, kostet fein oder gröber gemahlen per 100 kg circa 4 Mk.; letztere Waare, die früher nicht existirte, kommt mit dem damaligen Preise des englischen Productes überein dürfte jenes an Reingehalt aber wesentlich übertreffen, da sie richtig getrocknet ist.

Die Prüfung des Bittersalzes auf Chlornatrium geschieht direct durch titrirte Silberlösung mit chromsaurem Kali als Indicator.

Um zu wissen, ob der Chlorgehalt theilweise auch als Chlormagnesium vorhanden ist, was aus nicht normal gewaschenem Kieserit, aber auch aus den Mutterlaugen stammen kann (worin ja eine theilweise Umsetzung des Chlornatriums zu Natriumsulfat statt hat), wird das Bittersalz direct mit absolutem Alkohol extrahirt.

Für die Anwendung zur Appretur ist diese Prüfung von Wichtigkeit, weil das Chlormagnesium beim Passiren über die hoch erhitzten Kalanderwalzen zersetzt werden und die entstehende Salzsäure zerstörend auf die Stoffe wirken könnte.

Für die Probe auf Alkalisulfat ist Abreiben des Bittersalzes mit Bariumcarbonat und Wasser durch die Bildung von Alkalicarbonat sehr empfindlich.

Sämmtliche Alkalisalze hinterbleiben, durch Wasser trennbar, nach dem Zersetzen der Lösung des Bittersalzes mittelst Aetzbaryt und Verdunsten des Filtrates unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak.

Anwendung des Bittersalzes oder auch des in Lösung überführten Kieserits. Die hervorragendste ist die für die Appretur, namentlich baumwollener Gewebe; durch eine concentrirte Lösung hindurchgezogen, legt sich das beim langsamen Trocknen auskrystallisirende Bittersalz in feinen seidenglänzenden Nädelchen der Gespinnstfaser an und ertheilt dem Gewebe mehr Glanz und Gewicht (macht es griffig), ohne ihm die Geschmeidigkeit zu benehmen, verhindert auch das Verrotten durch Schimmelbildung.

An seiner Stelle wurde früher Porzellanerde (china clay), Bariumsulfat oder sogar Bleisulfat angewendet und die dadurch veranlaßte Gewichtszunahme überschreitet in einzelnen Fällen das Gewicht des vorhandenen Gespinnstes. Ohne

eine derartige Füllung würde aber die Herstellung gewisser geringwerthiger Stoffe, wie der netzartig gewebten sogenannten Cassawaare, die zum billigen Decoriren großer Flächen dient, ganz unmöglich sein.

Auch zum Beschweren der Seide soll das Bittersalz dienen und in der Färberei (s. Reimann's Färberztg. 1875, Nr. 45) trägt es mehrfach zum Fixiren der Farben bei.

Gelbliche Naturwolle erhält an Stelle der Bläuung durch Niederschlag von Magnesiumcarbonat eine weiße Färbung, wenn ihr (Deutsche Ind.-Ztg. 1865, 267) in einem Bittersalzbade Natriumbicarbonat zugefügt und dann erhitzt wird.

Zusatz von Bittersalz zu einer Chlorkalklösung soll durch Bildung der leichter zersetzbaren unterchlorigsauren Magnesia die Wirkung erhöhen; auch im Tessié du Motay'schen Bleichverfahren durch Alkalimanganat wird Bittersalz zugesetzt (Wagner's Jahresb. 1866, 602 und 1867, 652).

In der Papierfabrikation ersetzt es den giftigen Bleizucker bei der Darstellung des Perlmutter- oder Eispapiers (papier de nacre) (Deutsche Ind.-Ztg. 1868, 82).

Das dem Ganzzeug in der Papierfabrikation zugesetzte „Osteröder Annaline", todtgebrannter und fein geschlämmter Gyps, oder das englische Perlweiß (Pearlhardening), durch Schwefelsäure aus Chlorcalciumlösung gefällter und mit Kalkwasser ausgewaschener Gyps, sowie die Kaolinerde für Visitenkarten, soll nach Frank's Patent (Ber. über die Entw. der chem. Ind. v. A. W. Hofmann, Braunschweig 1875, 365) durch ein Gemisch von Kalkmilch und Bittersalz ersetzt werden ($MgSO_4 + CaO = CaSO_4 + MgO$), wobei statt des Aetzkalkes auch Aetzbaryt in Anwendung kommen könnte.

Scheibler (D. R.-P. Nr. 16 575) will in einer Milch von gebranntem Magnesit oder Dolomit durch Zusatz von Bittersalz die gesammte Magnesia frei machen und in Scheide- oder Auslaugecentrifugen von dem entstehenden Gyps trennen; letzterer soll sich durch seine größere Schwere hierbei als fester Kuchen den Wandungen anlegen, während das leichtere Magnesiahydrat darüber hinweg am Rande abfließt.

Auch zur Bereitung von Barytweiß (Blanc fixe) ist eine Kieseritlösung an Stelle der Schwefelsäure verwendbar und ergiebt Chlormagnesium als Nebenproduct.

Durch Beigabe von Magnesiumsulfat hatte Morgenstern eine vollkommenere Scheidung der Rübenzuckersäfte erreicht, dagegen machte sich der entstandene Gyps bei der Verdampfung und bei der Filtration derselben über Knochenkohle nachtheilig bemerkbar; auch die von Schwarz damit versuchte Reinigung der Melassen, durch Abscheidung eines Kalikalksulfats hat noch keine Geltung gefunden.

In der Alaunfabrikation könnte durch eine Kieseritlösung sowohl dem etwa aus Bauxit bereiteten Chloraluminium, wie auch zugefügtem Chlorkalium, die Schwefelsäure zugeführt werden; hier würde sich der von Frank und Townsend gemachte Vorschlag anschließen, aus der nach dem Jacobi'schen Extractionsverfahren mittelst schwefliger Säuren aus Raseneisenerzen oder Rodondophosphat dargestellten Lösung von Thonerdephosphat durch Zusatz von Kieserit und Chlorkalium die Thonerde als Alaun abzuscheiden.

In gleicher Weise soll durch die Fällung des Gaswassers mit demselben ein für die Landwirthschaft geeigneteres Product hergestellt werden.

Als Schutzmittel gegen die Flammen wendet Ab. Patera eine Lösung von 1 Thl. Bittersalz und 1 Thl. Borax in 4 Thln. Wasser an; Gemperle empfiehlt für Sprengpatronen 1 Thl. Bittersalz mit 73 Thln. Salpeter zu mengen; auch zur Herstellung constanter Batterien ist es namentlich von Meidinger verwerthet worden.

J. Wolters (D. R.-P. Nr. 3110) stellt Schwefelsäureanhydrit dar durch Erhitzen zur Dunkelrothgluth von gleichen Molecülen Natrium- oder Kaliumbisulfat und Magnesiumsulfat, beide wasserfrei gemengt; das hinterbleibende Doppelsulfat kann durch Krystallisiren oder besser Aussoggen während des Verdampfens nur unvollständig getrennt werden.

G. Eschelmann (D. R.-P. Nr. 17058) will Salzsäure durch Erhitzen eines zum Brei angerührten Gemenges von Bittersalz mit Chlorcalcium oder Chlormagnesium gewinnen, wobei im ersten Falle basisches Calciummagnesiumsulfat ($CaCl_2 + MgSO_4 + H_2O = MgO, CaSO_4 + 2HCl$), im zweiten Falle Magnesia neben Magnesiumsulfat hinterbleibt.

Oliver und Allan (engl. Patent) machen chlornatriumreiche Sodamutterlaugen durch Fällen mit Bittersalz auf Magnesiumcarbonat und einen wieder verarbeitbaren Salzrückstand zu gute.

Die durch Erhitzen von Magnesiumsulfat mit Kohle zu gewinnende schwefligsaure Magnesia hat, mit Carbolsäure gemengt, als Desinfectionsmittel Anwendung gefunden und die doppelt schwefligsaure Magnesia zum Entfärben und Reinigen von Zuckersäften.

Glaubersalz durch Kälte gewonnen.

$$NaOSO_3 + 10HO = Na_2SO_4 + 10H_2O.$$

					Wasserfreies Natriumsulfat.		
1 Mol.	Na_2O	= 62	= 19,25 Proc.		Na_2O	= 62	= 43,66 Proc.
1 „	SO_3	= 80	= 24,84 „		SO_3	= 80	= 56,34 „
10 „	H_2O	= 180	= 55,91 „				
Moleculargewicht		322	100,00 Proc.			142	100 Proc.

Ueber seinen vermuthlichen Ursprung siehe S. 67 und 68. Als Verdunstungsrückstand findet es sich häufig in den Steppenseen Amerikas und Asiens; so soll es in einem See bei Tiflis 1,5 m mächtig, von gypshaltigem Thonmergel überdeckt, abgelagert sein.

In der Provinz Toledo vorkommend, erhielt es als Mineral den Namen Thenardit (Ztschr. der ges. Naturw. 18, 53).

Häufig ist es von Kochsalz und Bittersalz begleitet, öfters wohl auch erst secundär aus diesem oder aus Gyps entstanden und mit Magnesiumsulfat zu Doppelsalzen vereinigt. Die Salzkrusten der Natronseen oder Lachen Asiens u. s. w.

bestehen meist aus 12 bis 14 Proc. Natriumcarbonat, 10 bis 18 Proc. Natriumsulfat und 70 bis 75 Proc. Kochsalz.

Das gewöhnliche Glaubersalz krystallisirt in säulenförmigen, durch vier bis sechs Flächen zugeschärften Prismen des monoklinen Systems aus Lösungen, die unter 33° warm sind, bei höheren Wärmegraden soll nur wasserfreies Salz abgeschieden werden.

Nach Thomsen (Ber. chem. Ges. 1878, 2042) ist das beim Erhitzen einer bei 30° gesättigten Lösung von Glaubersalz ausfallende Salz einhydratiges Natriumsulfat ($Na_2SO_4 + H_2O$).

Eine heiß bereitete, durch Alkohol von der Luft abgeschlossene Lösung setzt siebenfach gewässertes Salz ($Na_2SO_4 + 7H_2O$) in vierseitigen, mit zwei Flächen zugeschärften Säulen ab, welches härter als das gewöhnliche Glaubersalz ist, an der Luft oder beim Erwärmen in seiner Mutterlauge trübe und rauh wird und in dieses, über 27° aber in Anhydrid übergeht.

Das wasserfreie Salz scheidet sich beim Erhitzen zu 35°, des mit wenig Wasser in eine Röhre eingeschlossenen Glaubersalzes in rhombischen Säulen mit octaëdrischem Habitus aus; weniger schön wird es durch Schmelzen des Glaubersalzes in seinem Krystallwasser erhalten. An der Luft zieht es Wasser an, rascher noch in seiner Mutterlauge, worin es bald in siebenfach gewässertes Salz übergeht.

Spec. Gew. des Glaubersalzes 1,462, des Anhydrids 2,655.

Spec. Wärme des Anhydrids bei 28 bis 57° nach Schüller 0,2293,
„ 17 „ 98° „ Regnault 0,23115.

Geschmolzen geräth dasselbe bei circa 1000° ins Kochen und verdampft.

Schmelzpunkt nach Braun (1875) 1280°,
„ Carnelley (187) 6865 ± 3°, (1878) 861 ± 3°.

Nach Versuchen von Pickering (Journ. of the Ch. Soc. London 1884, 686) zeigt das bei 150° entwässerte oder durch Kochen der gesättigten Lösung ausgeschiedene Natriumsulfat eine Lösungswärme von 57 Calorien, das auf Rothgluth gebrachte von 760 Calorien und das geschmolzene sogar von 857 Calorien; nach drei Monaten war letzteres wieder auf 438 Calorien zurückgegangen.

Beim Glühen mit Kohle wird es zu Hepar reducirt; mit Thonerde wird es in Weißgluth nur unter Gegenwart von Wasser oder Kohle in Natriumaluminat übergeführt.

Das gewöhnliche Glaubersalz verwittert in trockener Luft und giebt allmälig sein Krystallwasser ab.

Beim Ueberleiten von Salzsäuregas wird es unter Freiwerden von Schwefelsäure vollständig in Chlornatrium umgewandelt, das wasserfreie Salz erst bei dunkler Rothgluth.

Durch Kalkmilch soll seine Lösung nach Tessié du Motay (Ber. chem. Ges. 5, 741) bei 2 bis 20 Atmosphären Druck zu 75 bis 80 Proc. in Aetznatron übergeführt werden.

Glaubersalzkrystalle mit ihrem gleichen bis fünffachen Gewicht Wasser umgerührt, erniedrigen dessen Temperatur um 7 bis 8°; 8 Thle. derselben mit 5 Thln. roher Salzsäure gemengt, lassen durch vor sich gehende Zersetzung die Temperatur

um 17° herabsinken, 9 Thle. Glaubersalz mit 7 Thln. Salzsäure um etwa 25° (siehe S. 303).

Nach Rüdorff wird der Gefrierpunkt durch je 1 g zu 107 ccm Wasser zugefügten Natriumsulfats um 0,297° erniedrigt; der Siedepunkt der gesättigten Lösung liegt nach Gerlach bei 100,8°, nach Loewel bei 103,17°, nach Mulder bei 103,5° und nach Kremers bei 105°.

Durch die Existenz der drei verschiedenen Salze ist die Löslichkeit des Natriumsulfats von 0° bis 18° eine zweifache, von da bis 26° eine dreifache, von 26 bis 34° eine zweifache, von hier ab nach Versuchen von Loewel eine einfache; übersättigte Lösungen erstarren von selbst bei — 8°, bei gewöhnlicher Temperatur durch Berührung (Gmelin-Kraut II, 187; Lunge, Sodaindustrie 4).

Nach mannigfachen Versuchen von Coppet (Compt. rend. 78, 194, Chem. Centralbl. 1874, 117) bringt das bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Glaubersalz eine übersättigte Lösung desselben sofort zur Krystallisation, wird dasselbe aber vorher etwas über 33° erhitzt oder wird das Entwässern gleich bei diesem Grade vorgenommen, so hat es jene Wirkung nicht, giebt aber durch Auflösen in kaltem Wasser direct eine übersättigte Lösung.

(Tabellen siehe S. 287 und 288.)

In concentrirter Essigsäure ist das Glaubersalz wenig löslich, reichlich dagegen in Glycerin.

Im Gemenge mit anderen Salzen, wie Kaliumnitrat, Chlorkalium, Kaliumsulfat, Magnesiumsulfat ändern sich die Löslichkeitsverhältnisse theils durch Umsetzungen, theils durch statthabende Ausscheidungen (s. S. 123); auch das Feuchtwerden des Glaubersalzes im Gemenge mit Salmiak beruht auf der Umbildung zu Ammoniumsulfat und Kochsalz, wobei das Krystallwasser frei wird.

Geschichtliches. Das Glaubersalz wurde 1658 zuerst durch Rud. Glauber aus dem Rückstande von der Bereitung der Salzsäure gewonnen und erhielt nach ihm den Namen Sal mirabile Glauberi.

Neumann lehrte 1740 es aus Eisenvitriol und Kochsalz darzustellen; seine Abscheidung aus Salzsoole durch Winterkälte wurde in Friedrichshall bereits seit 1767 im Großen betrieben; Scheele wies 1785 nach, daß hierbei Chlornatrium und Magnesiumsulfat ihre Bestandtheile austauschen.

Baumé fand es 1776 im Pfannenstein der Salinen und vom Beginn des 19. Jahrhunderts an verbreitete sich seine Gewinnung theils aus den Mutterlaugen, theils aus der Lösung des Pfannensteins der Salinen; methodischer wurde dieselbe aber erst bei der Verarbeitung der Meerwassermutterlaugen durch Balard und Merlé (S. 55).

Zur Besichtigung der dort mit Carré'schen Eismaschinen betriebenen Fabrikation entsandte die preußische Regierung Althaus und H. Grüneberg (Wagner's Jahresb. 1865, 289), welche jedoch zu dem Resultate kamen, daß für die Staßfurter Verhältnisse die Anwendung derselben nicht zu empfehlen sei.

In Staßfurt waren damals im Winter 1864/65, veranlaßt durch die Krisis im Chlorkaliumgeschäft, die ersten Versuche zur Gewinnung von Glaubersalz aus

Nach Gay-Lussac lösen 100 Thle. Wasser:

	Von Na_2SO_4	Von $Na_2SO_4 + 10H_2O$		Von Na_2SO_4	Von $Na_2SO_4 + 10H_2O$
Bei 0°	5,02 Thle.	12,17 Thle.	Bei 33,88°	50,04 Thle.	312,11 Thle.
11,67°	10,12 „	26,38 „	40,15°	48,78 „	291,44 „
13,30°	11,74 „	31,33 „	45,04°	47,81 „	276,91 „
17,91°	16,73 „	48,28 „	50,40°	46,82 „	262,35 „
25,05°	28,11 „	99,48 „	59,79°	45,42 „	
28,76°	37,35 „	161,53 „	70,61°	44,35 „	
30,75°	43,05 „	215,77 „	84,42°	42,96 „	
31,84°	47,37 „	270,22 „	103,17°	42,65 „	
32,73°	50,65 „	322,12 „			

Löslichkeit der drei Modificationen des Natriumsulfats nach Loewel:

Temperatur	Wasserfreies Salz		Krystalle mit $10H_2O$		Krystalle mit $7H_2O$		
	100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		100 Thle. Wasser enthalten gelöst im Zustande der Sättigung		
	Na_2SO_4	Salz mit $10H_2O$	Na_2SO_4	Salz mit $10H_2O$	Na_2SO_4	Salz mit $7H_2O$	Salz mit $10H_2O$
0°	—	—	5,02	12,16	19,62	44,84	59,23
10°	—	—	9,00	23,04	30,49	78,90	112,73
15°	—	—	13,20	35,96	37,43	105,79	161,57
18°	53,25	371,97	16,80	48,41	41,63	124,59	200,00
20°	52,76	361,51	19,40	58,35	44,73	140,01	234,40
25°	51,53	337,16	28,00	98,48	52,94	188,46	365,28
26°	51,31	333,06	30,00	109,81	54,97	202.61	411,45
30°	50,37	316,19	40,00	184,09			
33°	49,71	305,06	50,76	323,13			
34°	49,53	302,07	55,00	412,22			
40,15°	48,78	290,00					
45,04°	47,81	275,34					
50,40°	46,82	261,36					
59,79°	45,42	242,89					
70,61°	44,35	229,87					
84,42°	42,96	213,98					
103,17°	42,65	210,67					

Verhältniß des specif. Gewichts und Gehaltes der Lösungen:

An Na_2SO_4		An $Na_2SO_4 + 10H_2O$		
Procente	Spec. Gew. nach Gerlach bei 15°	Spec. Gew. nach Gerlach bei 15°	Procente	Spec. Gew. nach Schiff bei 19°
1	1,0091	1,004	1	1,0040
2	1,0181	1,008	2	1,0079
3	1,0274	1,013	3	1,0118
4	1,0365	1,016	4	1,0158
5	1,0457	1,020	5	1,0198
6	1,0550	1,024	6	1,0238
7	1,0644	1,028	7	1,0278
8	1,0737	1,032	8	1,0318
9	1,0832	1,036	9	1,0358
10	1,0927	1,040	10	1,0398
11	1,1025	1,044	11	1,0439
11,95	1,1117	1,047	12	1,0479
		1,052	13	1,0520
		1,056	14	1,0560
		1,060	15	1,0601
		1,064	16	1,0642
		1,069	17	1,0683
		1,073	18	1,0725
		1,077	19	1,0766
		1,082	20	1,0807
		1,086	21	1,0849
		1,090	22	1,0890
		1,094	23	1,0931
		1,098	24	1,0973
		1,103	25	1,1015
		1,107	26	1,1057
		1,111	27	1,1100
		1,116	28	1,1142
		1,120	29	1,1184
		1,125	30	1,1226

Multipla zur Umrechnung von:

Na_2SO_4 in $Na_2SO_4 + 10H_2O$	Procente	$Na_2SO_4 + 10H_2O$ in Na_2SO_4
2,268	1	0,441
4,535	2	0,882
6,803	3	1,323
9,070	4	1,764
11,338	5	2,205
13,605	6	2,640
15,873	7	3,087
18,141	8	3,528
20,408	9	3,969

100 Thle. bei 15° gesättigter Lösung enthalten nach Schiff:

Bei einem Alkoholgehalt von	10	20	40 Vol.-Proc.
An $Na_2SO_4 + 10H_2O$	14,35	5,6	1,3 Proc.

dem Löserückstande durch Vorster & Grüneberg und bald darauf auch durch weitere Firmen im Gange; fast gleichzeitig damit war eine zu dieser Fabrikation anregende Abhandlung von Prinz Schönaich-Carolath (Ztschr. f. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 12, 1) erschienen, welche für einen Durchschnitt von 10 Jahren nachwies, daß in der Staßfurter Gegend jährlich auf etwa 73 Nachtfröste mit einer Temperatur unter 0° (davon 62 unter 1,25° und 50,8 unter 2,5°) zu rechnen sei.

Carré gab in der zweiten Hälfte der sechziger Jahre sein Patent für die Ammoniak-Eismaschine ab, um sich auf die Ausbildung der auf dem Leslie'schen Versuche beruhenden Vacuum-Eismaschinen zu werfen. Da hierbei etwa 1/6 des producirten Eises an Wasser verdampft wird, war ein Cylinder von Hartblei (95 Blei auf 5 Antimon) eingeschaltet, in welchem zur Absorption des Dampfes concentrirte Schwefelsäure in gelinder Bewegung erhalten wurde.

Bei einem kleinen Apparate dieses Systems, den ich 1868 im Laboratorium zu Courrières zur Verfügung hatte, zeigte es sich jedoch endrm schwierig, alle Fugen dicht zu halten, so daß er fast immer durch den Ammoniakapparat oder den noch bequemeren Glaubersalzapparat ersetzt werden mußte.

Durch die von Richter-Windhausen neuerer Zeit angebrachten Veränderungen (Dingl. pol. J. 252, 369, Fischer, Technologie des Wassers 36), namentlich die Einschaltung zweier Cylinder, welche wechselsweise das Vacuum von nur 4 mm Quecksilber auf den die Salzlösung haltenden, mit Rührwerk versehenen Cylinder übertragen, ist diese Schwierigkeit gehoben worden; die Salzlösung geräth in lebhaftes Kochen und schlägt das Salz in feiner Form nieder.

Nach drei bis vier Operationen ist die mit 60° B. eingebrachte Schwefelsäure auf 50° zurückgegangen und wird continuirlich unter Ausnutzung ihres Kältegrades zum Vorkühlen in einem kleinen mit dem Apparate verbundenen Dampfvacuum wieder auf den früheren Grad zurückgebracht.

Eine südfranzösische Brauerei hat einen großen Apparat dieses ursprünglich von Frankreich ausgegangenen Systems erhalten.

Bereits 1873 nahm man an, daß die von Windhausen (Braunschweig) und Egells (Berlin) fabricirten Kaltluftmaschinen um 2/3 billiger arbeiteten als die in Nordhausen hergestellten Ammoniak-Eismaschinen.

Für 10 000 kg im Tage producirtes Eis rechnete man damals 4000 kg Steinkohle, gegenwärtig nur noch 1000 kg; bei kleineren Apparaten stellt sich der Kohlenverbrauch jedoch viel ungünstiger.

Damals kam eine Kaltluftmaschine dieser Größe mit Zubehör auf circa 60 000 Mk. und vorausgesetzt, daß der Apparat ein gleiches Gewicht an Glaubersalz wie an Eis producirt hätte[1]), würden sich die Kosten hierfür pro 100 kg auf 1 Mk. berechnet haben, jetziger Zeit könnte man also diese Kosten, Kohlen betreffend, wesentlich reduciren.

---

[1]) A. Frank schlägt nach eigenen Versuchen die beim Krystallisiren des Glaubersalzes frei werdende Wärme auf 59 Calorien an, dagegen wird in den obigen Apparaten zur Darstellung von Platteneis die obere Schicht auf —14° gebracht, während für diese Salzlösung —5° genügen; in Salindres betrug die Ausbeute an Glaubersalz eher noch mehr als das Gewicht des in der gleichen Zeit herzustellenden Eises.

In Schmidtmannshall ist man im Begriff eine derartige Einrichtung anzuschaffen, zunächst, wie es heißt (s. S. 199), zur Verarbeitung des Bühnensalzes; vielleicht aber in der Absicht einer gänzlichen Umgestaltung der dortigen Chlorkaliumgewinnung (s. S. 156 und 365).

Die Jahresproduction an Glaubersalz, welche in dem sehr günstigen Winter 1864/65 750 000 kg betragen hatte, ist gegenwärtig im Mittel etwa auf 10 Mill. Kilogramm angekommen, jedoch schwankt dieselbe je nach der Gunst der Witterung bedeutend auf- und abwärts; würde der gesammte Löserückstand auf Glaubersalz verarbeitet, was aus den früher angeführten Gründen nie geschehen wird, so ließen sich als Mittel der letzten 10 Jahre etwa 50 bis 75 Mill. Kilogramm Glaubersalz gewinnen.

Gewinnung des Glaubersalzes.

Rohmaterial. Der Löserückstand enthält im Mittel etwa:

45	bis	55	Proc.	Chlornatrium,
3	„	5	„	Chlorkalium,
25	„	30	„	Magnesiumsulfat,
3	„	4	„	Chlormagnesium,
7	„	9	„	Unlösliches und Gyps,
7	„	10	„	gebundenes Wasser.

Als weiteres Material für eine solche Verarbeitung empfahl Prinz Schönaich-Carolath gewisse der Kieseritregion angehörige Schichten, die nach einem großen Durchschnitt aus:

Chlornatrium	55,14	Proc.
Chlorkalium	3,33	„
Magnesiumsulfat	23,59	„
Chlormagnesium	6,12	„
Calciumsulfat	0,09	„
Wasser	11,73	„
	100,00	Proc.

bestanden und von denen 100 kg im gemahlenen Zustande zu 50 Pf. geliefert werden sollten.

Da 100 Thle. Magnesiumsulfat als Aequivalent 97,43 Thle. Chlornatrium verlangen, würde der Löserückstand 24,36 bis 29,23 Proc. und das Kieseritsalz 22,98 Proc. Chlornatrium beanspruchen, die wirklich darin vorhandene Quantität Steinsalz entspricht also meist reichlich dem zweifachen Aequivalent.

Balard nahm das anderthalbfache Aequivalent, in Staßfurt hat man jedoch gefunden, daß das obige Verhältniß noch vorzuziehen ist, weil ein Ueberschuß des Chlornatriums die Abscheidung des Glaubersalzes begünstigt.

Von großem Vortheil ist es, daß der Rückstand bereits einige Zeit im Freien gelagert habe, weil durch die Verwitterung der Kieserit immer löslicher wird, schon acht Tage sind hier von wesentlichem Nutzen und aus Rückstand, der drei Jahre bei der Frank'schen Fabrik gelagert hatte (siehe weiterhin die Analyse), konnte man 14 Proc. Natriumsulfat direct extrahiren.

Löserückstand von der früheren Carnallitarbeit, der reicher an Chlormagnesium ist, giebt eine geringere Ausbeute; Steinsalz und Kieserit lassen sich mit Vortheil in gleicher Weise verarbeiten, sobald der Preis des letzteren 20 Pf. pro 100 kg nicht übersteigt.

Herstellung der Lösung.

Die Darstellung der Lösung des Rückstandes bildet den wichtigsten Punkt dieser Fabrikation, einmal, weil sie die Hauptkosten veranlaßt, dann aber auch, weil, eine genügende Kälte vorausgesetzt, von ihrer guten Zusammensetzung das mehr oder weniger reichliche Ergebniß abhängt.

Vorster & Grüneberg verwandten hierzu Holzbottiche von 5 bis 8 cbm Inhalt, die auf einem durchbrochenen Lattenboden 10 cm über dem eigentlichen Boden einen hölzernen Lochboden trugen, dessen Löcher mit 1 cm Durchmesser gebohrt und durch einen glühenden Draht noch geglättet wurden.

Diese Bottiche wurden am liebsten gleich am Rückstandsberge in genügender Höhe aufgestellt, um in einem untergesetzten Kasten die Lösung klären und von da nach den Krystallisirkästen abziehen zu können.

Nach dem Ueberdecken des Einlegebodens mit Jutestoff von alten Säcken wurden dieselben mit dem zu Stücken von Faust- bis Kopfgröße zerkleinerten Rückstand gefüllt und darauf mit Wasser übergossen, welches entweder vorher in einem höher gelegenen Reservoir auf 45 bis 50° erwärmt, oder auch durch einen Injector gleichzeitig erwärmt und dahin transportirt wurde.

Nach einer frischen Füllung mit Salz muß das Wasser etwas wärmer aufgegeben und darauf gesehen werden, daß die Lösung immer mit etwa 33° Wärme und 31 bis 33° B. (1,268 bis 1,29 spec. Gew.) in die Krystallisirkästen gelangt; sobald dieselbe nur noch 30° B. erreicht, muß frischer Rückstand nachgegeben, oder wenn sich viel Schlamm angesammelt hat, dieser vorher gänzlich entleert werden.

Bei altem Löserückstand genügt eine Berührung des Wassers mit dem Salz von höchstens 1/4 Stunde Dauer, um unter öfterem Umrühren diesen Grad zu erreichen; das Ablassen der Lösung geschieht darauf durch eine unterhalb des Lochbodens befindliche, mit einem Spund verschlossene Oeffnung, das Abziehen aus dem Klärkasten am besten mittelst eines Senkhebers nach etwa halbstündigem Verweilen in demselben.

Diese Methode, welche mit geringen Modificationen von den bald nach obiger Firma die Fabrikation aufnehmenden Friedr. Müller, Leisler & Townsend, Ziervogel & Tuchen ebenfalls befolgt wurde, giebt die beste Ausbeute, und Friedr. Müller, dessen Glaubersalzproduction, als einzelne Fabrik betrachtet, die bedeutendste ist, hat bis heutigen Tags dieselbe beibehalten,

obschon sie durch das Aufhacken oder Sprengen des auch nach mehrjährigem Liegen im Innern noch steinharten Rückstandes sich am theuersten stellt.

Regelmäßige Wegnahme der mürben Oberflächenschicht und sofortiges Ueberspritzen der verlassenen frischen Bruchfläche mit heißem Wasser, welches den Rückstand am besten erweicht und vorbereitet, vermag viel Arbeitslohn zu sparen.

1 cbm Löserückstand im Gewicht von 1620 bis 1650 kg kann 5 cbm Lösung geben.

Eine bedeutende Anlage wurde in den folgenden Jahren von Ziervogel & Tuchen ausgeführt, welche bezweckte, die Lösung des Rückstandes ohne besonderes Erwärmen bereits im Sommer herzustellen, wie Prinz Carolath dies empfohlen hatte.

Aus zwei Bassins in Cementmauerung von 3092 und 4638 cbm (100 000 und 150 000 Cubikfuß) Inhalt, in welchen die klare Lauge gegen den Winter hin bereits eine niedrige Temperatur annahm, wurde dieselbe durch kräftige Centrifugalpumpen auf die Krystallisirflächen gehoben, von diesen am Morgen aber wieder in die Bassins abgelassen.

Frisch bereitete Lauge ergänzte die Verminderung durch Salzabsatz, welcher nicht nur in den Krystallisirgefäßen, sondern auch nachträglich noch in den 3 m tiefen Reservoirs vor sich ging und namentlich für die ersten Krystallisationen oft 75 000 kg bis 100 000 kg Glaubersalz in einer Nacht betrug.

Leider wurden diese Reservoirs später undicht und ließen Grundwasser zutreten, so daß man sich zum Aufgeben derselben bewogen sah.

Im Beginn der siebziger Jahre wurde von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall durch Ziervogel projectirt und durch Frank und Borsche ausgeführt, erweitert und vervollkommnet eine Einrichtung für die Gewinnung von Glaubersalz gemacht, welche in ihrer Gesammtheit die erste Stelle einnimmt.

Um das kostspielige Aufhacken und den doppelten Transport des Rückstandes zu vermeiden und gleicherzeit die Wärme zu verwerthen, welche derselbe beim Austritt aus der Chlorkaliumfabrikation in sich hat, wurde derselbe direct aus den Lösekesseln in tiefer stehende mit Rührwerk versehene Löseapparate für die Glaubersalzarbeit herabgelassen und hier mit Wasser unter Zuleitung von noch etwas Dampf in Lösung gebracht; gutes Trennen des Rückstandes von noch dabei befindlicher chlormagnesiumhaltiger Lauge, nöthigenfalls durch nochmaliges Abspülen, zeigte sich hierbei von Vortheil; ebenso ein Corrigiren der Lösung, falls dieselbe die Bestandtheile nicht im Verhältniß von 1 Mol. Magnesiumsulfat auf 2 Mol. Chlornatrium aufgenommen hatte.

Nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ stündigem Gange des Rührwerkes war der gerade nur in genügender Menge angewandte Rückstand in eine trübe Lösung übergeführt, welche zum Absetzen gebracht wurde und im trüben Zustande 35 bis 37° B. wog.

Weiterhin wendete Borsche für das Lösen der vorhandenen oder im Sommer über angesammelten Rückstandsberge eine noch einfachere Methode an, indem er dieselben ringsum mit einer, wenn nöthig durch Stampfen mit Thon gedichteten, rinnenartigen Vertiefung umgab, welche die durch directes Ueberrieseln des Haufens mittelst eines Injectors entstehende und ablaufende Lösung einem Tiefreservoir zuführte, von wo eine Pumpe sie in den Klärkasten hob.

Durch diese Behandlung hinterblieb an der Oberfläche des Rückstandshaufens immer eine Schicht, die reich an Kieserit war, der nun mit dem rückständigen Wasser vollends zu Bittersalz überging und die beste Vorbereitung für die nächste Ueberrieselung abgab.

Gleichwohl enthielt eine derart gewonnene Lösung im Verhältniß weniger Magnesiumsulfat, als die im Lösekessel bereitete, so daß eine Correctur durch Mengen beider sehr angebracht war. Die in den Klärkästen hinterbliebenen Schlämme wurden entweder noch mit heißem Wasser durchgerührt, wobei ebenfalls Magnesiumsulfat in höherer Proportion in Lösung ging (welche wieder zum Ueberrieseln diente), oder auch direct beseitigt, wie dies für den schwereren Rückstand in den Löseapparaten geschah.

Letzterer, der eine krümelig, schlammige Masse darstellte, enthielt circa 40 Proc. unlösliche Antheile, bei denen der Anhydrit vorwaltete, 40 Proc. Wasser und 20 Proc. lösliche Salze, welche meist zur reichlichen Hälfte aus Kieserit und zu je ein Viertel aus Glaubersalz und Steinsalz bestanden; im Klärschlamm war der salinische Antheil hervorragend und neben dem Calciumsulfat mehr Thon vorhanden.

Je nach der Bereitung und der Natur des Rückstandes variirt die Zusammensetzung der klaren Rohlösung etwa in nachfolgenden Grenzen:

Magnesiumsulfat	8	bis	12	Proc.
Chlornatrium	16	„	23	„
Chlorkalium	1	„	2	„
Chlormagnesium	2	„	3	„
Wasser	65	„	66,5	„

Eine Dichte von 32° B. (1,279 spec. Gew.) vorausgesetzt, würde dieselbe im Cubikmeter 102,3 bis 153,5 kg Magnesiumsulfat, entsprechend 274,3 bis 411,5 kg Glaubersalz, enthalten.

Abscheidung des Glaubersalzes.

Das Aussetzen der Rohlösung an die Winterkälte geschieht immer im Freien und über Nacht; die raschere Abkühlung in dieser Jahreszeit hat zur Folge, daß etwa der vierte Theil der für die Chlorkaliumarbeit nöthigen Krystallisirkästen disponibel wird; diese waren es daher, welche man zunächst für die Glaubersalzfabrikation benutzte.

Unbefriedigt von deren Ergebniß kam zuerst Fr. Müller dahin, die in den Salinen zu diesem Zweck benutzten, zu ebener Erde aufgestellten, flachen, hölzernen Krystallisirtennen einzuführen.

Bei der vorerwähnten Neueinrichtung der Vereinigten Chemischen Fabriken wurden dieselben gleichfalls adoptirt, aber unter erhöhter Aufstellung.

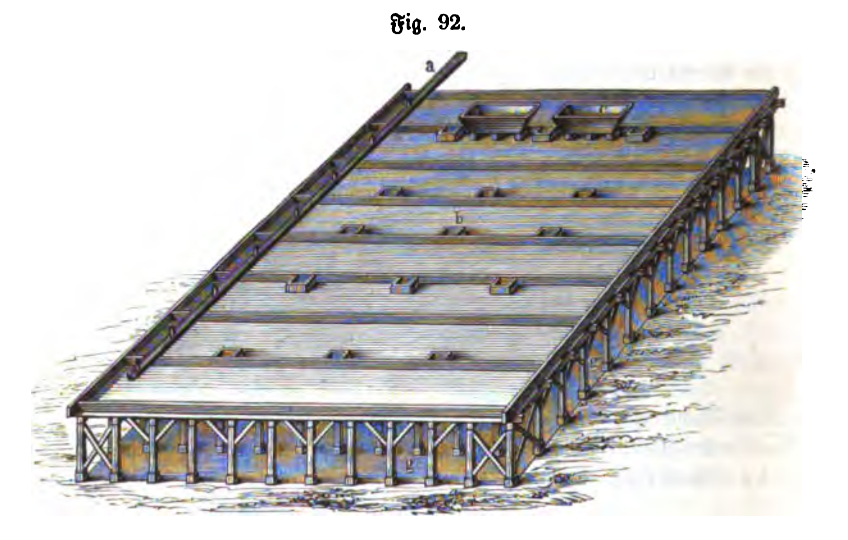
Fig. 92 (a. f. S.) zeigt im Maßstabe von 1 cm = 4 m eine solche Glaubersalztenne; Fig. 93 (a. S. 295) bringt eine Ecke derselben, achtfach vergrößert.

Das von Säulen, Balken und Unterzügen getragene, flache Krystallisirgefäß ist aus gespundeten Bohlen (Dielen) *e* von gesundem Tannenholz in 4 cm Stärke zusammengesetzt, welche eng an einander gefügt nach oben einen geringen Spalt freilassen, der nach Art der Schiffsbauerarbeit (Kalfatern) durch Einstemmen von Hanf mit einem geschmolzenen Gemenge von Theer und Pech gedichtet wird.

Die Wandungen *f*, welche der Tenne nach innen eine benutzbare Tiefe von 21 cm geben, sind von außen noch durch Knaggen *d* gestützt, die auf den überstehenden Köpfen der Unterzüge und Balken aufruhen.

Entsprechend der Bohlenlänge hat man den Kasten in acht Abtheilungen getheilt; in regelmäßiger Vertheilung sind über diese Schiede hinweg, theils die Seiten, theils die Mitte einnehmend, 11 hölzerne Bühnen mit Lochböden *c* zum Abtropfen des Salzes aufgestellt, dazwischen aber eine Anzahl Oeffnungen *b*

Fig. 92.



reservirt zum Hinabwerfen des trockenen Salzes in den als Magazin benutzten, mit Brettern belegten Raum *g* unterhalb der Tenne.

Von Säulen getragen, welche theils 2,5 m, theils 4 m lang sind und unterhalb des Apparates noch je vier Kopfbändern als Stütze dienen, besitzen die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall fünf derartige Salztennen, von denen vier quadratisch je 31,4 m (100 Fuß) Seitenlänge haben, die fünfte aber nach einer Richtung noch um die Hälfte länger (150 Fuß) ist; insgesammt repräsentiren dieselben also 5422 qm (55 000 Quadratfuß) Kühloberfläche und einen Inhalt von 1084 cbm, von dem gewöhnlich nur 813 cbm (15 cm Tiefe) benutzt werden.

Eins dieser Kühlschiffe kostet etwa 4500 Mk., zu ebener Erde aufgestellt kommen sie wesentlich billiger, doch fault das Holz dort auch leichter und im Fall von Reparaturen kann man von unten nicht dazu; um dieselben dicht zu halten, werden sie am besten, auch im Sommer, mit Salzlösung angefüllt, welche sehr conservirend auf das Holz wirkt.

Die Zufuhr der Flüssigkeit geschieht durch die Rinne *a*, welche eine Oeffnung mit Stopfen über jeder der Abtheilungen hat; zu heißes Aufgeben der Salzlösungen macht die Salztennen leicht undicht.

Gegenüber den der Chlorkaliumindustrie entlehnten Krystallisirkästen von etwa 60 cm Tiefe bieten diese flachen Kästen den Vortheil, daß auch schon eine geringere Kälte im Stande ist, ihre Wirkung bis zum Grunde zu äußern, während bei tieferen Kästen zunächst nur eine Oberflächenschicht genügend abgekühlt wird, um Glaubersalz abzuscheiden, durch diesen Verlust aber specifisch leichter geworden, obenauf stehen bleibt.

So erklärt sich nach mir die Beobachtung, welche E. Schmidt 1872 in der Staßfurter Chemischen Fabrik machte, daß nämlich die Ausbeute in eisernen Krystallisirkästen von 60 cm Wandhöhe wesentlich zunahm, wenn gegen Morgen etwa zwei Stunden vor dem Ablassen der Mutterlauge der Inhalt des Kastens einmal durchgerührt wurde; noch richtiger würde es wohl gewesen sein, wie Korndorff dies zuerst anwandte, diese oberste Schicht durch Abhebern zu entfernen.

Fig. 93.



Die Ausbeute ist hierdurch in den Holztennen etwas größer als in den eisernen Kästen, während man im Mittel per Cubikmeter der Lösung für letztere 129,2 kg (8 Pfd. per Cubikfuß) annehmen kann, erreicht dieselbe bei ersteren auch 150 und 180 kg; selbstverständlich hängt sie aber auch wesentlich von der Bereitung der Lösung ab, da immer nur ein gewisser Ueberschuß des Salzes zur Abscheidung gelangt, so daß sie auch weit unter diese Zahlen herunterkommen kann. Auf den fünf Tennen hat man öfters in einer Nacht 150000 kg Glaubersalz gewonnen.

Der Form nach besteht das in tieferen Gefäßen gewonnene Salz in etwas größeren Krystallen, die gut abtropfen, dagegen aber von den immer etwas oxydirten Wandungen der Eisengefäße leicht mechanisch etwas Eisenoxyd mitnehmen können, was bei den Holzgefäßen ausgeschlossen ist.

Das Ablassen der chlormagnesiumhaltigen Laugen geschieht des Morgens um sechs oder sieben Uhr, bevor dieselben Zeit gehabt wieder Wärme aufzunehmen, was bei flachen Gefäßen rascher vor sich geht; die Lauge muß dann auf 25 bis 27° B. (1,205 bis 1,225 spec. Gew.) herabgekommen sein, wobei sie immer noch 5 bis 7 Proc. Magnesiumsulfat, entsprechend 60,25 bis 85,75 kg im Cubikmeter enthält.

Für die chemische Fabrik Askania in Leopoldshall ließ Korndorff einen eisernen, im Innern gut durch Stangen verankerten Kasten als Krystallisirgefäß

für Glaubersalz construiren, welcher bei einer Tiefe von 2 m ein Quadrat von 25 m Seitenlänge darstellte; da er 24 000 Mk. gekostet haben soll, wird er bei dem damaligen Preise von etwa 42 Mk. pro 100 kg wohl über 57 000 kg gewogen und circa 8 mm Wandstärke gehabt haben.

Dieser Kasten von 1250 cbm Inhalt sollte wiederum den Vortheil gewähren, die Lauge schon im Sommer bereiten zu können, gleicher Zeit aber als Sammelreservoir für das Salz dienen.

Die Darstellung der Lösung geschah durch Ueberlaugen des Rückstandes in eisernen Kästen, die direct am Rückstandsberge aufgestellt waren.

Nach Eintritt der Kälte machte man nun die nicht erwartete, interessante Beobachtung, daß von der Oberfläche her bis zum Grunde des Kastens eine Zunahme der Temperatur um 14° vorhanden war und daß eine Abnahme der Temperatur, nachdem einmal der Boden und die Wandungen mit Salz überdeckt waren, nur noch an der Oberfläche statt hatte.

Man suchte nun zunächst hiergegen Abhülfe, indem man mit einem kleinen Boote auf der Lauge herumruderte und so die oben aufschwimmende, durch Abgabe von Glaubersalz leichter gewordene Lösung mit den tieferen Schichten mengte, während einiger Zeit auch das Salz von den Wandungen ablöste, um diese wieder wirksam zu machen; weiterhin wurde einfach immer nur die obenauf stehende, erschöpfte Schicht der Lösung durch Einlegen von Hebern abgelassen, so daß wieder eine neue Schicht derselben an die Oberfläche kam.

Die Erschöpfung der Lauge war dabei eine sehr gründliche, da sie von 266 kg Magnesiumsulfat im Cubikmeter auf 73 kg desselben herabkam. (Nach Korndorff von 5,5 Pfd. Schwefelsäure im Cubikfuß auf 1,5 Pfd.)

Nach Erreichung des Salzes ließ man durch Herausschlagen eines Nietes aus dem Boden die Flüssigkeit vollends ablaufen und entleerte darauf durch Einsteigen mittelst einer Treppe den Kasten von dem in Folge des guten Absetzens und Ablaufens der Flüssigkeit blendend weißen und fast chemisch reinem Salze.

In einem Jahre glückte es, daß im Winter mehrere Kälteperioden einander in solchen Abständen folgten, daß man gerade wieder Zeit gewann, den Kasten frisch anzufüllen, und so erreichte das Gesammterträgniß 1,5 Mill. Kilogramm Glaubersalz; meistens gestalteten sich aber die Verhältnisse nicht so günstig und es trat oft die Frage auf, ob man die noch nicht erschöpfte Lösung verloren geben sollte, um das am Boden befindliche Salz zu gewinnen, oder ob man das Risico auf sich nehmen sollte, daß bei Wiedereintritt warmer Witterung das Salz von Neuem in Lösung ginge. Man dürfte daher wohl bereits dem Gedanken nahe getreten sein, die obere Hälfte der Kastenwandung abzutrennen und dieses Eisen in anderer Weise zu verwerthen.

Einschließlich der Oberfläche dieses Kastens von 625 qm beträgt die gesammte dort für diese Fabrikation benutzte Kühloberfläche 9200 qm (93 380 Quadratfuß); nach der früher angegebenen mittleren Jahresproduction von 10 Mill. Kilogramm Rohglaubersalz würde die Jahresausbeute pro Quadratmeter also 1087 kg gleichkommen. Wie sehr jedoch diese Zahl abhängig von den Witterungsverhältnissen schwankt, geht am besten daraus hervor, daß allein die Production der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall zwischen 4 Mill.

und 10 Mill. Kilogramm betragen hat, woraus sich ein Mindestergebniß von 738 kg pro Quadratmeter berechnen würde. Der gesammte Krystallisirraum für Glaubersalz beträgt 2800 cbm, für Chlorkalium ist derselbe auf 30 000 cbm anzuschlagen; das im Winter hiervon disponible Viertel würde also für Glaubersalz verwandt eine bedeutende Mehrproduction ermöglichen. Zur Darstellung von 100 kg Rohglaubersalz ist nahezu 0,5 cbm Wasser nöthig; die Selbstkosten sind für 100 kg des Productes auf 0,50 bis 1 Mk. anzuschlagen; der letztere Betrag ist anzunehmen, wenn alter Rückstand aufgehackt oder gesprengt werden muß, wobei die Arbeitslöhne allein bereits die halbe Höhe erreichen.

Die Verunreinigung des Rohglaubersalzes besteht zumeist aus 3 bis 9 Proc. anhängender Mutterlauge, deren 27 Proc. betragender Salzgehalt zur Hälfte dem Chlornatrium und Chlorkalium, zu 8,5 Proc. dem Chlormagnesium und zu 5 Proc. dem Magnesiumsulfat zufällt; seltener ist auch etwas Kochsalz in fester Substanz mit abgeschieden, sowie aus der nicht ganz klaren Lösung stammend, geringe Antheile unlöslicher Stoffe, welche bei dem Krystallisirkasten der Askania sich ausschließlich am Grunde vorfanden.

Reinigung des Glaubersalzes.

Eine oberflächliche Reinigung desselben besteht in dem Entfernen anhängender Mutterlauge durch Abspritzen oder Abdecken mit kaltem Wasser, was immer vorher geschieht, wenn das Product zur Umkrystallisation bestimmt ist.

Das Umkrystallisiren hat den Zweck, auch noch unlösliche Theile zu entfernen, namentlich aber dem Salz eine ansehnlichere, oder eine im Handel verlangte, besondere Form zu geben.

So wurde es früher in den dünnen Nadeln des Bittersalzes als Verfälschung für solches gesucht; für pharmaceutische Zwecke giebt man gleichmäßig ausgebildeten, mittelstarken Nadeln oder Säulen den Vorzug, am meisten wird es aber in kurzen, dicken Prismen begehrt, welche in Form der Soda ähneln und vom Händler zum Mengen mit dieser benutzt werden.

Das Umlösen geschieht unter Wiederverwendung der Mutterlauge, welche erst nach längerem Gebrauche einmal erneuert werden muß. Je mehr zur Completirung Wasser nöthig ist, desto höher ist die Quantität des bis zur Erreichung von 30° B. (1,257 spec. Gew. bei 40° C. gewogen) zuzusetzenden Salzes; bei dem gewöhnlichen Verhältniß von etwa 3 Thln. Mutterlauge auf 1 Thl. Wasser wurden zwischen 40 und 50 kg gewaschenes Salz pro Cubikmeter des Löseraumes hierzu aufgewandt.

Als Lösegefäß ließ ich in der Staßfurter chemischen Fabrik einen unbenutzten Carnallitlösekessel mit Dampfzuführung verwenden. Sobald das Laugengemenge hierin auf 50° C. gekommen war, wurde das Salz unter weiterem Einströmen des Dampfes und fortwährendem Umrühren eingetragen, bis die Lösung, ohne an Wärme viel zugenommen zu haben, 30° B. zeigte.

Nach dem Abstellen des Dampfes brauchte dieselbe reichlich eine Stunde Zeit, um vollkommen klar zu werden; bei stärkerem Erhitzen ging dies leichter vor sich, doch wurde hierbei viel wasserleeres Salz niedergeschlagen, ein gewisser

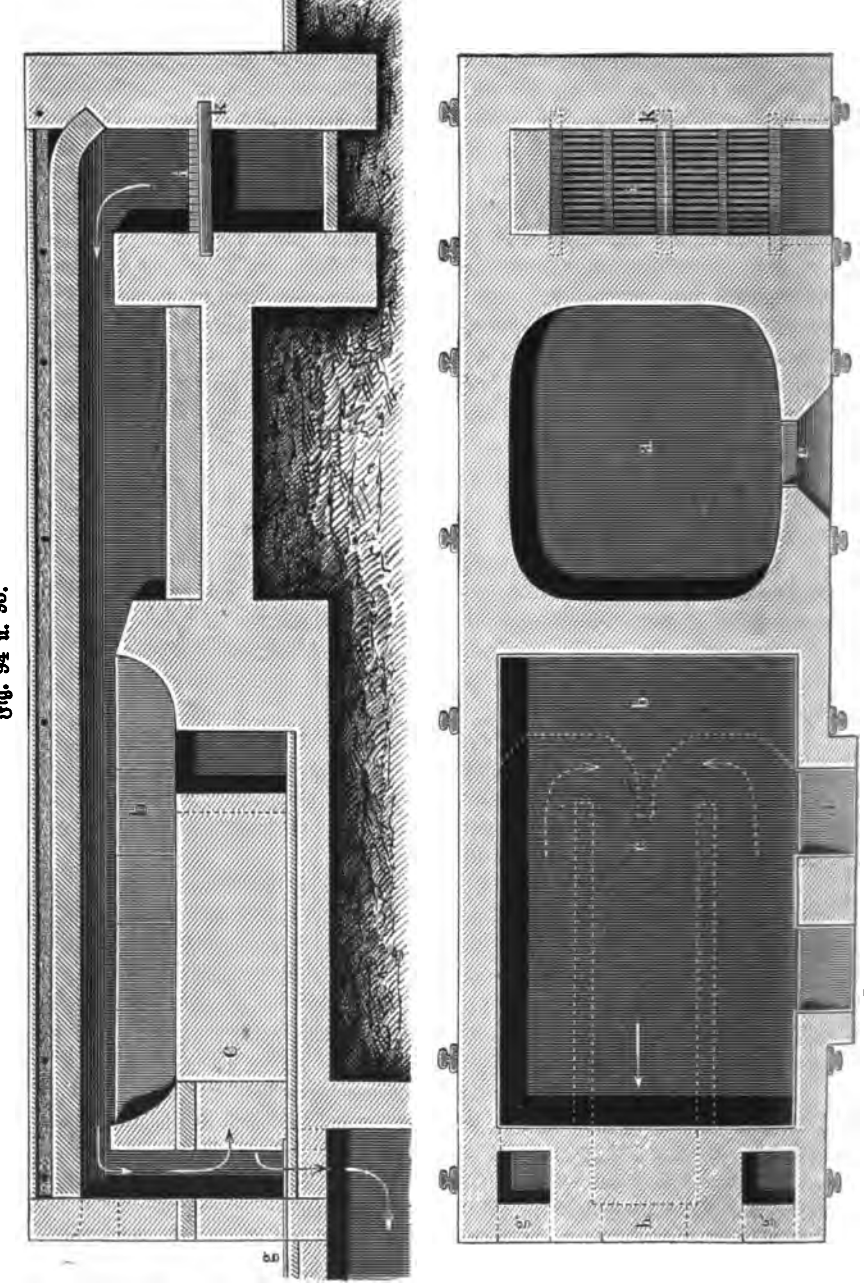


Fig. 94 u. 95.

Wärmeüberschuß ist aber günstig, damit die Abscheidung des Salzes recht langsam unter Form großer Krystalle vor sich gehe.

Als Krystallisirgefäße wurden hier schadhafte Kästen aus der Chlorkaliumfabrik von mindestens 60 cm Tiefe angewandt, welche mit Walzblei ausgekleidet und an einem von Staub und Erschütterungen freien Orte aufgestellt waren.

Bei Fr. Müller nahm man die Lösung in einer Pfanne mit freiem Feuer vor, das Krystallisiren aber in Holzbottichen von 1,5 m Tiefe und 2 bis 3 m Durchmesser.

Um den Krystallen noch mehr Ansatzstellen zu bieten, wurden glatte Holzstäbe in die Lösung eingehangen, welche von 10 zu 10 cm in quer über die Kästen gelegte Kanthölzer eingesteckt waren und fast bis zum Boden reichten; bei Müller dienten hierzu mit Bleistücken beschwerte Fäden, welche aber den Uebelstand hatten, daß schwerer gewordene Krystalle sich ablösten und durch Erschütterung der Flüssigkeit eine Bildung nadelförmigen Salzes hervorriefen.

Nach dem Erkalten zur Lufttemperatur wurde die Mutterlauge abgelassen und die großen harten Krystalle von 2 bis 3 cm Durchmesser mittelst Holzspateln und Holzschlägeln von der Wandung abgelöst und mit Holzschaufeln auf Abtropfbühnen aufgegeben, wo sie noch ein wenig mit Wasser nachgespritzt wurden.

In den Holzbottichen nahm die Erkaltung mehr als die doppelte Zeit (10 bis 20 Tage) in Anspruch und das harte Salz wurde sofort in Körbe gegeben, worin es noch mit Wasser überbraust und zum Trockenraume gebracht wurde.

Fein krystallisirtes Salz wird wieder mit umgelöst und der sich allmälig im Lösekessel sammelnde Absatz mit Wasser ausgekocht, bevor man denselben beseitigt, weil gewöhnlich viel wasserleeres Glaubersalz sich dabei befindet.

Damit die Krystalle ihren Glanz nicht verlieren, geschieht das Trocknen am besten bei 25 bis 35°; ich benutzte dazu einen Raum, der über dem von den Dampfkesseln kommenden und hier mit eisernen Platten abgedeckten Feuerzug lag und mit Stellagen versehen war, in welche das Salz auf Horden mit durchbrochenen Böden eingeschoben wurde.

Um die hierbei nicht ganz hinreichende Temperatur beliebig verstärken zu können, verlief am Boden ein weites eisernes Rohr, in welches der Retourdampf der Maschine eintrat, aber auch directer Dampf noch zugelassen werden konnte.

Soll kleiner krystallisirtes Salz dargestellt werden, so sättigt man die Lösung bei 34° C., wozu an Wasser der dritte Theil vom Gewicht des Glaubersalzes genügt; Zufügen geringer Mengen von Kalkmilch beschleunigt die Reinigung und das Absetzen der Lösung.

Calciniren des gereinigten Glaubersalzes.

Da der Absatz des krystallisirten Glaubersalzes immer nur ein beschränkter ist, muß das Uebrige calcinirt werden, in welcher Form es die Glasfabriken dem sauren und eisenhaltigen Product der Sulfatfabriken bei weitem vorziehen. Es geschieht dies durch Aussoggen einer bei 33° gesättigten, klar abgeheberten Lösung

des vorher sorgfältig abgespritzten Rohglaubersalzes und Calciniren des aus-gesoggten Productes.

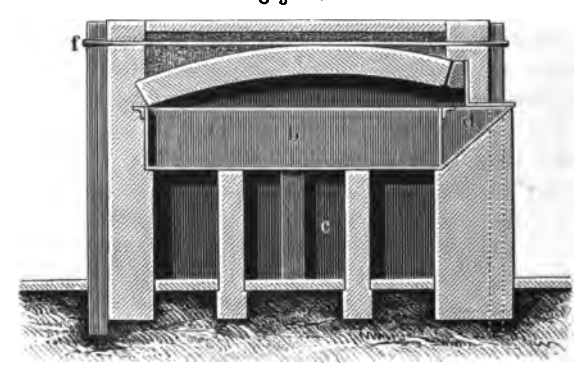
Beide Vorgänge werden gewöhnlich in einem Flammofen (s. Fig. 94 u. 95 a. S. 298 und Fig. 96 im Maßstabe von 2 cm = 1 m) vorgenommen, dessen durch Coaks genährte Flamme zunächst über dem Calcinirraum *a*, dann über der schmiedeeisernen zum Aussoggen bestimmten Pfanne *b* hinstreicht und durch Schieber geleitet auch noch unter der Pfanne weggeführt werden kann, wie dies bei *c* ersichtlich ist. Durch Aufstellen oberhalb des Gewölbes einer ringsum durch Mauerwerk abgeschlossenen Pfanne wird noch genügende Wärme gewonnen, um dort die Lösung des Rohglaubersalzes zu bereiten oder eine bereits klar abgeheberte Lösung warm und zum Nachlaufen bereit zu erhalten.

Von hier gelangt dieselbe dann in die schmiedeeiserne Pfanne *b*, welche seitlich mit Winkeleisen ins Mauerwerk eingreift, zugleich aber nach vorn zwei Ausbuchtungen zum Herausziehen des beim Erhitzen der Lösung ausfallenden wasserfreien oder wasserarmen Salzes hat.

Das Heranziehen und Ausschöpfen des Salzes geschieht mit einer Krücke (Fig. 73), deren Platte fein gelocht ist und mittelst der Lochschaufel (Fig. 40); auf einer, geneigt zur Seite der Ausbuchtung hingelehnten Platte läßt man dasselbe noch etwas abtropfen und trägt es dann durch die Arbeitsthür *e* in den Calcinirraum ein, wo es mit einer Krücke ausgebreitet und durchgearbeitet rasch in ein blendend weißes, trockenes Pulver übergeht.

Der Querschnitt, Fig. 96, zeigt den wegnehmbaren Deckel oder Blechüberhang der Ausbuchtungen; das Gewölbe ist oberhalb derselben durch einen

Fig. 96.



eisernen Schuh gestützt, welcher zu beiden Seiten vom Mauerwerk und der Verankerung *f* gefaßt wird.

Die Reinigungsöffnungen für die Züge, sowie die Schieber für dieselben sind bei *g g h* (Fig. 95) angedeutet; die Feuerung wird durch eine Vorlegeplatte und zwei hinter einander liegende Reihen Roststäbe *i* gebildet, welche durch die Träger *k* gehalten werden.

Das Ausheben des Salzes würde besser mechanisch hergerichtet, wie S. 196 ähnliche Vorschläge gemacht worden sind; auch die von Schäffer & Budenberg

in Buckau gebauten Piccard'schen Verdampfpfannen (Dingl. pol. J. 231, 65 und 211), bei welchen die durch Dampf von 120° verdampfte und übersättigte Lösung ihren Salzüberschuß bei der Circulation durch einen zweiten Cylinder mit nur 100° Spannung absetzt, welcher hier automatisch gesammelt und herausbefördert wird, wären vielleicht anwendbar.

Das scheinbar am nächsten liegende Verdampfen und Eintrocknen der abgeheberten Lösung in starken gußeisernen Schalen würde des lästigen Anbackens halber nur in rotirenden Pfannen (siehe S. 388) empfehlbar sein.

Das Pechiney'sche Verfahren der Entwässerung (S. 55) des Glaubersalzes, welches bei der Verarbeitung des Bühnensalzes unter Zusatz des im ersten Klärkasten (S. 268) gewonnenen Kieserits vielleicht brauchbar wäre, soll ein sehr chlorhaltiges Product liefern, weshalb man in Schmidtmannshall davon abgesehen hat.

Die Kosten für das Umkrystallisiren in große harte Krystalle und Trocknen derselben kommen mit denen für ein gleiches Gewicht des calcinirten Productes überein und stellen sich für 100 kg fertige Waare auf 1,5 bis 2 Mk.; bei einer großen Production würden sie wohl um 1/3 herabzubringen sein.

Dagegen ist für die erste Fabrikation nur ein Aufwand von im Winter 108 kg, im Sommer 115 kg Rohglaubersalz, für die zweite aber von circa 250 kg zur Gewinnung von 100 kg fertigen Productes nöthig, wozu sich noch 1 Mk. für Fastage gesellt.

In Staßfurt-Leopoldshall wird 1885 das ebenso wie das calcinirte Product in mit blauem Papier ausgeschlagenen Fässern versandte raffinirte Glaubersalz incl. der Fastage zu 5,20 Mk. pro 100 kg abgegeben, wobei man bei Entfernungen von über 250 km noch eine Reduction des Preises um 0,50 und über 300 km von 1,0 Mk. eintreten läßt. Ordinäre Qualitäten werden noch billiger abgegeben; für das calcinirte Glaubersalz sind die Preise durch die directere Concurrenz des Productes der Sulfatfabriken sehr wechselnd.

Es enthält in Procenten:

	Nach Frank				Nach Krause		
	Löserückstand, 3 Jahre gelagert	Rohes Glaubersalz	Calcinirtes Glaubersalz		Rohglaubersalz		
			Ia. Qual.	IIa. Qual.			
Magnesiumsulfat .	14,49	0,47	—	—	—	—	—
Natriumsulfat . .	13,96	40,22	97,00	94,00	39,87	40,88	41,90
Kaliumsulfat . . .	—	—	—	—	0,45	0,21	0,44
Chlornatrium . .	27,09	1,23	1,60	2,50	3,10	3,87	1,41
Chlorkalium . . .	1,60	—	—	—	—	—	1,70
Chlormagnesium .	—	0,92	—	—	1,41	0,81	1,76
Calciumsulfat . .	2,26	1,12	1,10	1,10	—	—	—
Eisenoxyd	—	—	0,04	0,07	—	—	—
Unlösliche Theile .	10,48	1,40	0,30	2,20	0,32	0,26	0,50
Wasser	30,12	54,64	—	—	54,85	53,97	52,29
	100,00	100,00	100,04	99,87	100,00	100,00	100,00

Vor- und nachstehend findet sich eine Zusammenstellung auf diese Fabrikation bezüglicher Analysen, die von Frank (Amtl. Ber. über die Wiener Weltausst. von 1873) der Fabrikation der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall und von Krause (die Ind. von Staßf. und Leopoldshall 1877) der von Fr. Müller entnommen, veröffentlicht wurden.

Der hohe Gehalt an Kaliumsalz im Rohglaubersalz nach Krause ist auffällig, wenn derselbe aber einmal gefunden wurde, mußte er in dieser Weise zur Verrechnung kommen, da er dann wohl als Doppelsulfat vorhanden gewesen ist.

Es enthalten in Procenten nach Krause:

	Auf die Rohgewinnung			Auf die Reinigung bezüglich			
	Rohlösung von 30° B., Mittel dreier Analysen	Löserückstand der Glaubersalzarbeit, Mittel von 3 Analysen	Mutterlauge von 26° B. bei 15° C. Mittel von drei Analysen	Raffinatlösung von 31° B. bei 46° C.	Klärschlamm	Pfannenstein	Mutterlauge 24 bis 26° B. Mitt. v. 3 Anal.
Magnesiumsulfat .	8,23	9,57	5,11	—	2,55	—	—
Natriumsulfat . .	—	5,99	—	26,12	60,01	59,55	18,85
Kaliumsulfat . . .	—	—	—	—	—	2,71	—
Chlornatrium . .	19,70	13,37	13,52	4,40	—	4,73	0,92
Chlorkalium . . .	—	—	—	0,88	—	—	1,03
Chlormagnesium .	2,51	—	8,41	1,44	3,01	—	4,43
Calciumsulfat . .	—	4,92	—	0,56	—	—	—
Unlösliche Theile .	0,11	45,80	—	—	26,31	31,50	—
Wasser	69,45	20,35	72,96	66,60	8,12	1,51	74,77
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Anwendung des Glaubersalzes.

Außer den bereits bei der Reinigung des Glaubersalzes berührten Verwendungsweisen, von denen die für Spiegelglas und Hohlglas bei weitem die bedeutendste ist, dient dasselbe meist in rohem Zustande für Kältemischungen, zur Gewinnung von Ultramarin, zur Umsetzung des rohen essigsauren Kalkes in Natriumacetat, sowie zu der des unterchlorigsauren und unterschwefligsauren Kalkes in Natronsalze.

Zur Darstellung der zum Auslaugen von Holz- und Faserstoffen benutzten Bisulfite leitet Kubelski (D. R.-P. Nr. 23 586) schweflige Säure in eine mit Kalkhydrat oder Calciumcarbonat versetzte Lösung von Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Ammoniumsulfat, wobei sich Gyps und das entsprechende Bisulfit bildet. Clemm (D. R.-P. Nr. 3588) verwendet Natrium- oder Kaliumsulfat zur Gewinnung des Alkaliphosphats unter Abscheidung von Schwefel, indem

er dieselben zu Sulfiden reducirt, zu Polysulfuret und Hyposulfit sich oxydiren läßt, dann in die Lösung schweflige Säure leitet, bis eine Probe mit Schwefelsäure keinen Schwefelwasserstoff mehr entweichen läßt, worauf durch Zugabe von Phosphorsäure das neutrale Alkaliphosphat gebildet wird. Rocours (D. R.-P. Nr. 25 258) will die phosphorhaltigen Eisenschlacken mit wasserfreiem Glaubersalz (3 bis 7 Thle. auf 1 Thl. der vorhandenen Phosphorsäure), beides fein gepulvert und gemengt bei Rothgluth und wenig oxydirender Flamme erhitzen; aus der Lösung krystallisirt Natriumphosphat und der Rückstand wird bei ungenügender Erschöpfung nochmals in gleicher Weise behandelt.

Auch bei der Gewinnung des Schoenits und Kaliumsulfats, siehe diese Fabrikationszweige, findet es Verwendung; zur Darstellung von Natriumbichromat nach dem englischen Patent von Gorman.

Carey und Hurter zerlegen Natriumsulfat mit Ammoniumsulfat erhitzt in Natriumbisulfat und freies Ammoniak (D. R.-P. Nr. 30 198); nach Blattner (Dingl. pol. J. **255**, 252) waren nur 65 bis 70 Proc. des Ammoniaks als solches zu erhalten[1]).

Kayser (Amer. Pat.) will Natriumsulfat bei Dunkelrothgluth durch Ueberleiten eines Gemenges gleicher Aequivalente von Kohlensäure und Kohlenoxyd in Natriumcarbonat umwandeln.

Kelly und Weigel (Engl. Pat.) scheiden unter Abkühlung einer Natriumsulfatlösung durch Einleiten von Ammoniak und Kohlensäure Natriumbicarbonat ab und gewinnen durch Verdampfen der Mutterlauge Ammoniumsulfat.

Neue Methoden zur Darstellung eisenfreien Glaubersalzes. R. Schmalz und C. A. Löwig (D. R.-P. Nr. 23 378) behandeln krystallisirtes Glaubersalz mit concentrirter Salzsäure, wobei unter Erniedrigung der Temperatur um 24° etwa die Hälfte des Natriums als Kochsalz abgeschieden wird. Die hiervon getrennte Lösung von Natriumbisulfat wird zu einer siedenden mit Chlornatrium gesättigten Lösung von Kieserit (von 20° B. ?) gesetzt und noch heiß über gemahlenes Steinsalz filtrirt.

Aus dem Filtrat krystallisirt eisenfreies Glaubersalz; das in Lösung gebliebene erhält man durch Verdampfen wasserfrei, aber mit Kochsalz verunreinigt. Beim Erkalten scheidet sich Bittersalz ab; beide letztere Producte dienen zur Sättigung der Kieseritlösung (Chem. Ind. 1883, 260).

Löwig & Co. (D. R.-P. Nr. 25 777, Cl. 12) bringt die neutrale Lösung des Glaubersalzes in ausgebleite Behälter, mit deren Wand der positive Pol (Anode) einer dynamoelektrischen Maschine in Verbindung gesetzt wird, während deren negativer Pol (Kathode) mit in die Lösung eingehangenen Metallen, Kupfer oder Eisen, verbunden ist. Es bildet sich Bleisuperoxyd und Sulfat an der Anode, an der Kathode wird das Eisen metallisch abgeschieden, ein Vorgang, welchen zu erproben man in Schmidtmannshall in der Lage sein wird.

---

[1]) Später erhitzte Blattner (Dingl. pol. J. 257, 474) nach Art der Erfinder das Salzgemisch in einem langsam rotirenden Cylinder unter Durchpassiren eines Wasserdampfstromes und erhielt bei 200 bis 400° eine fast vollkommene Umsetzung ohne Ammoniakverlust.

Löserückstand als Zusatz bei der Fabrikation ordinärer Glassorten.

Im Beginn der siebziger Jahre wurden von der Staßfurter Chemischen Fabrik unter dem Namen Glasschmelze nicht unbedeutende Mengen Löserückstand von der Chlorkaliumfabrikation an eine Anzahl Glashütten gesandt, welche dieselben mit mehr oder weniger Nutzen als Beigabe zu den bei ihnen gebräuchlichen Glassätzen verwandten.

Für die Staßfurter Salzsäurefabrikation habe ich damals eine große Anzahl mit derartigem Zusatz hergestellter Ballons verwerthet, wobei es allerdings von Zeit zu Zeit vorkam, daß ein Ballon nachträglich sich theilweise entleerte, ohne daß ein Sprung daran wahrzunehmen war; es erklärte sich dies so, daß an einer gerade besonders dünnen Stelle der Wandung ein Körnchen noch nicht in Verbindung getretenen Rückstandes eingeschmolzen gewesen und nachträglich von der Säure gelöst worden war.

Da jene Körnchen weiß gefärbt waren, fiel dieser Fehler lediglich einer mangelhaften Behandlung zur Last und würde nicht vorgekommen sein, wenn nur klare Schmelzmasse verwendet worden wäre.

Im Chem. Großgewerbe 3, 256 (1879) habe ich auf diese Verwerthung aufmerksam gemacht und empfohlen, den lose im Waggon oder kahnladungsweise bezogenen Rückstand in der Glashütte selbst scharf zu trocknen und im fein gemahlenen Zustande mit den übrigen Bestandtheilen des Glassatzes innig zu mischen.

Berechnet man für sämmtliche vorhandene Basen das $1\frac{1}{2}$ fache Aequivalent an Kieselerde, so beträgt dies für 100 Thle. des wasserfreien Rückstandes 75,7 Thle. Kieselerde, da man gegenwärtig aber geneigt scheint, den Alkalien ein wesentlich höheres Verhältniß der Kieselsäure zu gewähren, wird man diese Quantität Kieselerde wohl mindestens verdoppeln können.

Da Kohle die Einwirkung der Substanzen auf einander wesentlich erleichtert, würde wohl auch ein gewisser Zusatz von dieser nützlich sein, ebenso empfahl ich der leichteren Verglasung halber Zusatz von etwas gemahlenem Schwerspath.

Hier würde sich das von Frank genommene D. R.-P. Nr. 21 074 vom 6. December 1881 und Zus.-Pat. Nr. 23 320 anreihen, wonach feste poröse Steinmassen hergestellt werden sollen, indem Kieselerde mit einem organischen Stoffe wie Blut, Leim, Melasse, Stärke, Theer, Kohlenstaub und einer Verbindung der Alkalien, alkalischen Erden und Magnesia gemischt und gebrannt werden soll.

Diese Verbindungen verhalten sich hierbei wie freie Alkalien, indem ihre Säure durch Kieselsäure ausgetrieben wird. Näheres hierüber s. S. 332.

Auch zum Conserviren des Holzes ließe sich der unter Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salzsäure in Lösung gebrachte Löserückstand verwenden.

Chlormagnesium aus Endlauge.

$$MgCl + 6HO = MgCl_2 + 6H_2O.$$

				Wasserfrei		
1 Atom Mg	= 24	= 11,83 Proc.				
2 Atome Cl	= 70,92	= 34,95 „	Mg	= 24	= 25,28	Proc.
6 Mol. H_2O	= 108	= 53,22 „	Cl_2	= 70,92	= 74,72	„
Mol.-Gew.	202,92	100,00 Proc.		94,92	100,00	Proc.

Wie S. 70 gesagt, findet sich dasselbe bereits in den krystallinischen Gesteinen, auf gleichem Wege gebildet aber auch in vielen Quellen und im Meerwasser.

In der Endlauge der Chlorkaliumfabriken ist es wie im Meerwasser von etwas Brommagnesium begleitet; Jod liebt mehr die Calciumsalze (Apatit) und wird erst nach der Ansammlung durch Pflanzen und Thiere nachweisbar, findet sich aber hier und da von Brom begleitet auch in der Asche von Landpflanzen vor.

Die Krystallform des nadelförmig abgeschiedenen Salzes ist monoklinisch.

Als natürliches Vorkommen ist das sechsfach gewässerte Chlormagnesium neuerer Zeit auch im Neu-Staßfurter Salzwerke in harten Krystallmassen mit einzelnen gut ausgebildeten Kanten und Flächen gefunden worden.

Spec. Gew. 1,56 bis 1,65, des wasserfreien Salzes 2,177.

Das Letztere kann durch Verdampfen einer mit Salmiak gesättigten Lösung des Chlormagnesiums und Glühen des Rückstandes unzersetzt dargestellt werden.

Seinen Schmelzpunkt fand Carnelley 1878 zu 708°.

Spec. Wärme nach Kopp bei 15 bis 47° = 0,191.
„ Regnault bei 24 „ 100° = 0,1946.

Das krystallisirte Chlormagnesium zerfließt an der Luft und schmilzt bei geringer Wärme, zersetzt sich aber, weiter erhitzt theilweise, unter Entlassen von Salzsäure, welche Zersetzung durch Wasserdampf begünstigt wird, aber namentlich in Gegenwart von Alkalichlorür nur unvollständig zu erreichen ist.

Beim Ueberleiten von Luft in stärkerer Hitze giebt es Chlor ab.

Durch Ammoniak im Ueberschuß wird nur die Hälfte eines neutralen Magnesiasalzes unter Fällung von $Mg(OH)_2$ zersetzt, die andere Hälfte bleibt als Doppelsalz in Lösung.

Kohlensaures Ammoniak im Ueberschuß fällt aus neutralen Magnesiasalzen kohlensaure Ammoniakmagnesia; auch das Dimethylamin verhält sich ähnlich.

1 Thl. Chlormagnesium löst sich in 0,25 Thln. kalten Wassers und in noch geringerer Menge des kochenden, sowie in 2 Thln. Alkohol.

Vergleichung des spec. Gew. und Gehaltes von Chlormagnesiumlösungen nach Gerlach bei 15°.

Procente an $MgCl_2$	Spec. Gew.	Procente an $MgCl_2 + 6H_2O$	Procente an $MgCl_2$	Spec. Gew.	Procente an $MgCl_2 + 6H_2O$
1	1,0084	2,138	19	1,1686	40,618
2	1,0169	4,276	20	1,1780	42,756
3	1,0253	6,413	21	1,1879	44,894
4	1,0338	8,551	22	1,1978	47,032
5	1,0422	10,689	23	1,2076	49,169
6	1,0510	12,827	24	1,2175	51,307
7	1,0597	14,965	25	1,2274	53,445
8	1,0684	17,102	26	1,2378	55,583
9	1,0772	19,240	27	1,2482	57,721
10	1,0859	21,378	28	1,2586	59,858
11	1,0950	23,516	29	1,2690	61,996
12	1,1040	25,653	30	1,2794	64,134
13	1,1130	27,791	31	1,2903	66,272
14	1,1220	29,929	32	1,3012	68,410
15	1,1311	32,067	33	1,3121	70,547
16	1,1405	34,204	34	1,3231	72,685
17	1,1498	36,343	35	1,3340	74,823
18	1,1592	38,480	35,008	1,3341	74,840

Nach Oudemans (Ztschr. anal. Chem. 1868, 419).

Procente an $MgCl_2 + 6H_2O$	Spec. Gew.	Procente an $MgCl_2 + 6H_2O$	Spec. Gew.	Procente an $MgCl_2 + 6H_2O$	Spec. Gew.
5	1,019	25	1,101	40	1,167
10	1,039	30	1,123	45	1,190
15	1,059	35	1,145	48	1,204
20	1,080				

Ausdehnung einer Chlormagnesiumlösung durch die Wärme nach Gerlach, dieselbe bei 0° gleich 1 angenommen bei einem Gehalte von:

	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.		10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.
Bei 10°	1,0015	1,0024	1,0028	Bei 80°	1,0291	1,0274	1,0256
„ 20°	1,0038	1,0052	1,0058	„ 90°	1,0346	1,0315	1,0290
„ 30°	1,0068	1,0082	1,0089	„ 100°	1,0403	1,0357	1,0325
„ 40°	1,0102	1,0116	1,0121	„ 101,6°	1,0411	—	—
„ 50°	1,0142	1,0154	1,0154	„ 106,2°	—	1,0382	—
„ 60°	1,0188	1,0193	1,0188	„ 115,6°	—	—	1,0389
„ 70°	1,0238	1,0233	1,0221				

Gewinnung des Chlormagnesiums.

Die Darstellung des Chlormagnesiums geschieht in den Chlorkaliumfabriken immer nur durch Verdampfen der Endlauge (siehe S. 202); wird diese kochend gewogen bis zu 41 oder 42° B. (1,388 bis 1,401 spec. Gew.) getrieben, so gesteht nach dem Erkalten die ganze Masse in senkrecht strahligem Krystallgefüge und entspricht nahezu der Zusammensetzung des krystallisirten Chlormagnesiums.

Die Verdampfung der Lauge wird gewöhnlich in einer der älteren Sattelpfannen von geringeren Dimensionen vorgenommen, wie dieselben früher bei der Chlorkaliumfabrikation verwandt wurden; nachdem die ruhig kochende Lauge den gewünschten Grad erreicht hat, stellt man die Feuerung ab und läßt während einer Stunde die Flüssigkeit in der Pfanne selbst gut absetzen.

Darauf zieht man dieselbe klar in einen oder mehrere der gewöhnlichen, gut gereinigten und ausgetrockneten Krystallisirkästen, wobei in der Pfanne ein wegen des Erstarrens bald zu entfernender, geringer, schlammiger Salzabsatz hinterbleibt, der aus Chlornatrium mit etwas Magnesiumsulfat, durchtränkt von Chlormagnesiumlauge, besteht.

Die in die Krystallisirkästen gezogene klare Lauge ist nach einigen Tagen zu einer Masse von locker verbundenen, von der Oberfläche bis zum Grunde reichenden, strahligen Nadeln erstarrt, welche nur noch wenig Lauge und fremde Salze zwischen sich fassen.

Behufs Verpackung wird zuerst etwas vom Rande entfernt, mittelst eines Meißels ein Loch in diese Salzmasse gemacht und von hier aus dann der ganze Inhalt mit Hülfe einer Hacke in kopfgroße Stücke zerlegt.

Diese Stücke wurden in Fässer gefüllt, welche von einer Seite vollkommen geöffnet, deren Reife aber vorher nochmals fest angezogen worden waren; die Lücken, welche hierbei bleiben, werden hierauf aus einer inzwischen wiederum zu 41° oder diesmal besser zu 42° B. verdampften Pfanne mit Chlormagnesiumlauge vollgeschöpft, wozu man sich einer von der Pfanne nach den Fässern gelegten Rinne bedient.

Nach dem vollkommenen Erhärten der Masse wurden die Fässer sofort zugeschlagen, der weiteren Abkühlung und Zusammenziehens der Masse halber aber vor dem Versandt nochmals alle Reife gut angezogen.

Das sogenannte geschmolzene Chlormagnesium ist ein an Wasser noch etwas mehr verarmtes Chlormagnesiumhydrat, welches so dargestellt wurde, daß man das aus den Krystallisirkästen in Stücken herausgearbeitete Product in den gut gereinigten und nahezu rothglühenden Calcinirofen für Düngesalz eintrug und es hier bei weiterem Feuer eine Zeit lang schmelzen ließ.

Die geschmolzene Masse darf jedoch nur wenig von ihrem Krystallwasser abgeben, weil sonst gleicher Zeit auch eine theilweise Zersetzung des Productes unter Entweichen von Salzsäure vor sich geht; gleichwohl zeigt dasselbe nach dem

Erkalten nicht mehr das strahlige Gefüge, sondern einen mehr gleichmäßigen wachsartigen Bruch.

Mit langgestielten schmiedeeisernen Löffeln ausgeschöpft, wurde die Masse dann unter Anwendung einer Rinne und eines Trichters durch das Spundloch in die hierzu verwendeten Fässer von geringeren Dimensionen (Petroleumfässer oder alte Oelfässer) eingegossen, wobei man noch die Vorsicht brauchte, diese zunächst nur zur Hälfte anzufüllen und dann von vorn wieder anfangend, erst den Rest zuzugeben.

Trotzdem das geschmolzene Product also wesentlich mehr Arbeit machte, wurde es im Beginne der siebziger Jahre mit 6 Mk. pro 100 kg verkauft, das krystallisirte dagegen mit 8 Mk.; lediglich deshalb, weil damals die Petroleumfässer billig (2 Mk. bis 2,25 Mk. pro Stück) zu haben waren und weitere Kosten kaum verursachten, während für das krystallisirte Chlormagnesium neue Fässer aus Buchenholz verwendet wurden, die wiederholt durch die Hand des Böttchers mußten.

Die Selbstkosten für die Herstellung von 10 000 kg krystallisirtem Chlormagnesium betrugen damals:

Für Füllen zweier Pfannen durch eine Handpumpe . . .	1,65	Mk.
132 hl Braunkohlen für die Verdampfung à 34 Pfg. . .	44,88	„
Für den Heizer	2,50	„
Aushauen des in zwei Krystallisirkästen erstarrten Productes	2,50	„
Füllen der Fässer	3,60	„
In Summa . .	55,13	Mk.

Für das geschmolzene Chlormagnesium hatte man die doppelte Menge Lauge in Angriff zu nehmen:

Füllen der Pfannen	1,75	Mk.
Heizer	2,50	„
Aushauen von vier Kästen	5,00	„
Beförderung nach dem Calcinirofen	7,00	„
Calciniren à 15 Pfg. pro 100 kg	15,00	„
Braunkohlen für die Pfannen, 264 hl	89,76	„
„ „ den Ofen, 88 hl	28,92	„
In Summa . .	149,93	Mk.

Per 100 kg erhoben sich also die directen Kosten ohne die Fastage für das krystallisirte Product zu 0,56, für das geschmolzene zu 1,50 Mk.; dabei zeigte die Analyse beider nur geringe Unterschiede in der Zusammensetzung.

Ich suchte daher das krystallisirte Product billiger zu machen, indem ich gewöhnliche tannene, bereits für Zucker oder Schlempekohle benutzte Fässer von etwa 250 kg Inhalt dazu anwendete, welche unter Ersatz schadhafter Dauben gut hergerichtet und an verdächtigen Stellen auch noch von innen mit Magnesiacement verstrichen wurden.

Weiter überzeugte ich mich, daß nach dem Verdampfen zu 44 bis 45° B. (1,428 bis 1,442 spec. Gew.) die Zusammensetzung der Lauge ungefähr die gleiche war, wie beim Behandeln im Ofen, ohne daß hierbei die Verluste und

Verunreinigungen eintraten, denen das Product im Ofen ausgesetzt war, so daß also das übrigens seltener verlangte geschmolzene Product durch directes Einfüllen aus der Pfanne in die Fässer gewonnen werden konnte.

Leckten beim Ausgießen der tannenen Fässer einzelne derselben, was bei den buchenen auch vorgekommen war, so wurde mittelst eines stumpfen Messers mit Kreide bestrichenes Packpapier oder Leinenstreifen in die undichten Fugen gedrückt und hierauf oder nach dem Erkalten die betreffenden Fässer wieder nachgefüllt. Den auch für das Dichten der Pfannen öfters benutzten Magnesiacement stellte man dar, indem man einen mit krystallisirtem Chlormagnesium gefüllten schmiedeeisernen Schöpflöffel von mehreren Litern Inhalt in eine Steinkohlenfeuerung einschob und so lange darin ließ, bis die Masse in eine weiße feste Substanz übergegangen war; vor dem Gebrauche wurde dieselbe pulverisirt und mit wenig Wasser und Endlauge zum dicken Breie angerührt, der rasch erhärtete.

Meist wurden damals nur geringere Mengen Chlormagnesium verlangt; erst nachdem die Diamantbohrgesellschaft 1867/68 den Nutzen seiner Anwendung beim Bohren auf Kalisalze (S. 10) gezeigt hatte, kamen öfters Aufträge auf größere Posten, deren Herstellung jetzt wohl immer durch directes Einfüllen in Petroleumfässer der in den Verdampfpfannen auf 43 bis 44° B. gebrachten Lauge geschieht. Der in größeren Pfannen stets vorhandene Senkheber bietet die Bequemlichkeit, ohne den am Grunde befindlichen Salzabsatz aufzurühren, jeden Augenblick das Ablassen unterbrechen und so die der Reihe nach bereit gelegten Fässer rasch hinter einander anfüllen zu können.

Die in neuerer Zeit mehr gefragten Petrol-Barrels müssen jetzt etwas höher bezahlt werden, so daß man pro 100 kg des Productes 1,60 Mk. für dieselben in Anrechnung zu bringen hat; inclusive Faß wird es Mitte 1885 zu 2,90 Mk. und bei Tonnen zu 400 bis 500 kg Inhalt zu 2,40 Mk. pro 100 kg franco Waggon Staßfurt abgegeben.

Korndorff führte bei einer größeren Bestellung die weitere Neuerung ein, die verdampfte Lauge in wenig conischen Kübeln erkalten zu lassen, darauf aber durch Umkippen die Blöcke frei zu legen und ohne jede Verpackung lose im verdeckten Waggon zu versenden.

Die weitere Entwässerung des Chlormagnesiums ohne Zersetzung, bis fast zum wasserfreien Zustande, gelingt am besten in einem tiefen Vacuum, wenn die Temperatur des eingegebenen krystallisirten Chlormagnesiums immer unter dem jeweiligen Schmelzpunkte der Masse bleibt. D. R.-P. Nr. 32 338 der Kaliwerke Aschersleben.

Die Zusammensetzung des rohen Chlormagnesiums ist etwa die folgende:

Lauge verdampft	krystallisirtes bis 41° B.	geschmolzenes bis 45° B.
Chlormagnesium	45,74 Proc.	51,05 Proc.
Chlorkalium	1,35 „	1,38 „
Chlornatrium	0,25 „	0,27 „
Magnesiumsulfat	0,15 „	0,10 „
Wasser	52,51 „	47,20 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Als sechsfach gewässertes Chlormagnesium würden 45,74 Proc. Chlormagnesium 52,04 Proc. Wasser und 51,05 Proc. Chlormagnesium 58,08 Proc. Wasser beanspruchen.

Zur Herstellung von 10 000 kg krystallisirten Chlormagnesiums müßte bei achtsamer Trennung des Salzniederschlages die Endlauge von 25 000 kg Rohsalz hinreichen, jedoch wird der Sicherheit halber gewöhnlich eine größere Menge Lauge mit demselben weggegeben, so daß man obiges Quantum als das Product von 30 000 bis 35 000 kg Rohsalz ansehen kann.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß man in Staßfurt ganz bedeutende Quantitäten Chlormagnesium herzustellen vermöchte, wenn dessen Consum nur einigermaßen den so vielfach gemachten Vorschlägen für seine Verwendung entspräche, oder wenn die mehrseitig gehegten Hoffnungen auf eine leichte Verarbeitung desselben zu Magnesia und Salzsäure oder Chlor sich bewährt hätten; das wasserfreie Chlormagnesium würde sein gleiches Gewicht Salzsäure des Handels oder $^1/_3$ seines Gewichtes an Chlorkalk ergeben.

Der einzige regelmäßige Verbrauch für Chlormagnesium ist der zum Schlichten der Fäden beim Herstellen baumwollener Gewebe. Um den Fäden mehr Zusammenhalt zu geben, wurden dieselben mit Stärkekleister oder ähnlichen Stoffen imprägnirt, die zur Verhütung des Schimmelns meist noch giftige, antiseptische Zusätze erhielten; damit aber die Schlichte nicht trockene und die Geschmeidigkeit erhalten bliebe, wurden die Webstühle in mit Feuchtigkeit geschwängerten Räumen aufgestellt, was der Gesundheit der Arbeiter doppelt nachtheilig war.

Es war daher ein glücklicher Griff, daß Jos. Townsend 1866 in England ein Patent auf die Anwendung des Chlormagnesiums an Stelle jener Stoffe nahm, da die Lösung desselben nicht trocknet und durch Absorption des Ammoniaks noch verbessernd auf die Luft wirkt.

Der englische Consum betrug jährlich etwa sechs bis acht Millionen Kilogramm, die von Townsend das Nutzungsrecht einbegriffen, zu 14 bis 18 Mk. pro 100 kg abgegeben wurden; nach dem Ablaufe des Patentes gewann die Direction der Staßfurter Chemischen Fabrik jene Abnehmer.

Weitere Verwendungen sind: Bei Bohrungen auf Kalisalze; zur Herstellung nachgebildeter Mutterlaugensalze oder künstlichen Meerwassers; zum Besprengen der Straßen, welches in Rouen bei Anwendung des gleichwirkenden Chlorcalciums, statt mehrmals am Tage nur alle sechs Tage nöthig war und gleicher Zeit noch desinficirend auf den Straßenkoth wirkt; zur Desinfection, als Beigabe (10 Thle.) des für die Abfallwässer der Stärke- und Zuckerfabriken nach dem Süvern'schen Patente (Nr. 15 392) angewendeten Aetzkalkes (50 Thle.) mit Steinkohlentheer (2,5 bis 4 Thle.); zum Zersetzen abfallender Seifenwasser, an Stelle der Kalksalze; zum Reinigen des Gases von Ammoniakgehalt, der als voluminöse Masse ($MgCl_2 + 2H_4NCl$) abgeschieden wird; als Füllmasse für Gasuhren war es daher nicht brauchbar.

Zum Carbonisiren der Wolle nach Frank (D. R.-P. Nr. 2301), wonach dieselbe mit Chlormagnesiumlauge von 1,07 bis 1,10 spec. Gew. ein-

geweicht und nach dem Ausringen oder Centrifugiren 50 bis 90 Minuten einer Temperatur von 100 bis 130° ausgesetzt wird. Als Füllmasse für Webstoffe und Papier nach Cobley und Dunstales D. R.-P. Nr. 21587, Cl. 22, wozu es mit 10 Proc. Aluminiumchlorid versetzt und durch Kalkmilch gefällt wird.

Zum Reinigen, Scheiden der Rübenzuckersäfte, wobei es die Rolle einer schwachen Säure spielend, die organischen Melassebildner theilweise niederschlägt.

Zur Chlorentwickelung durch Erhitzen mit Braunstein nach Tilghman's Patente.

Nach dem Patente von Gurlt (Nr. 6730) als Bindemittel für Briquettes aus Kohlenklein (5 bis 10 Proc. eines Gemenges von Magnesia und Chlormagnesium).

Nach Frank (D. R.-P. Nr. 27106. Chem. Ind. 1884, 247; Tagebl. der 57. Vers. d. Naturf. 1884, 327) zur Extraction des Kalküberschusses (Aetzkalk und Calciumsulfid) aus den basischen Gilchrist-Thomas Schlacken, welche etwa 20 Proc. Phosphorsäure, davon die Hälfte in Ammoniumcitrat löslich enthalten und durch chlorirendes Rösten und Fällen der Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniakmagnesia weiter ausgenutzt werden sollen; zum Fällen von Phosphorsäure aus ammoniakhaltigem Urin und Fäcalstoffen.

W. A. Rowell will Strontiumsulfid durch Chlormagnesium in Chlorstrontium umwandeln, dieses aber durch Kohlensäure in Gegenwart der Magnesia in Strontiumcarbonat überführen.

Zur Darstellung der Magnesiamixtur nach Loges (Chem. Ztg. 8, 1743) unter Form des Doppelsalzes $MgCl_2NH_4Cl + 6H_2O$.

Zur vollständigeren Ausnutzung des in den Sodarückständen enthaltenen Schwefels nach dem Schaffner-Helbig'schen Verfahren (D. R.-P. Nr. 2621. Lunge, Sodaind. 612), wobei Calciumsulfid mit Chlormagnesium, Chlorcalcium und Magnesia, daneben aber sämmtlichen Schwefel als Schwefelwasserstoff ergiebt, nach dessen Austreibung unter Einleiten von Kohlensäure, entsprechend der Reaction von T. S. Hunt (Jahresber. 1858, 128), wiederum Chlormagnesium und daneben kohlensaurer Kalk gebildet werden kann. Letztere Reaction erhielt auch Lanquetin, D. R.-P. Nr. 20396, nochmals patentirt.

Zu Magnesiacement nach Sorel. H. Deville machte 1866 die Beobachtung, daß namentlich die durch Glühen von Chlormagnesium erhaltene Magnesia mit Wasser angerührt zu einer Masse erstarrte, die den Marmor an Härte übertraf; 1867 stellte dann Sorel nach Art des früher von ihm beschriebenen Zinkoxychlorids einen Magnesiacement durch Anrühren von gebrannter Magnesia mit Chlormagnesiumlösung von 20 bis 30° B. (1,158 bis 1,257 spec. Gew.) dar und fand, daß man diesem Cemente auch bis über 20 Proc. Sand, Kalkstein oder andere Materialien beimengen oder ihn beliebig färben könne, ohne seine Haltbarkeit zu beeinträchtigen; Gypsgegenstände oder Kalkputz erlangen durch Ueberpinseln mit der Masse eine größere Härte. Auf der obigen Beobachtung beruht das von Reinhardt in Würzburg für Bayern erhaltene Patent zur Herstellung von Schleifsteinen, Mühlsteinen, künstlichem Marmor rc.;

auf der Wiener Weltausstellung war mit dem Namen Kajalith belegt eine ihrer Schönheit und Härte halber allgemein bewunderte Platte aus Dresden ausgestellt, welche aus Gyps, durch Wasserglas gehärtet, bestehen sollte und prämiirt wurde; als sie jedoch der Witterung ausgesetzt sich sehr hinfällig zeigte, ergab die Untersuchung, daß sie aus Magnesiacement mit Caolin bestand.

Bender (Ber. chem. Ges. 1870, 932) nimmt im Magnesiacemente die Bildung des Hydrates $MgCl_2, 5MgO + 17H_2O$ an, welches über Schwefelsäure getrocknet 3 Mol. Wasser, bei 100° 9 Mol. und bei 150 bis 180° 11 Mol. Wasser verlor. Mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und darauf über Schwefelsäure getrocknet, hinterblieb $MgCl_2, 9MgO + 24H_2O$, welches bei 100° 9 und bei 150 bis 180° 14 Mol. Wasser abgab.

Kochendes Wasser extrahirt sämmtliches Chlormagnesium und läßt über Schwefelsäure getrocknet, $2MgO\,3H_2O$ zurück, welches bei 180° in $4MgO\,5H_2O$ übergeht und durch Kohlensäure, ähnlich wie das Mineral Brucit ($MgO\,H_2O$), nur wenig angegriffen wird. Alle diese Verbindungen haben die Widerstandsfähigkeit eines guten Sandsteines und sind politurfähig.

Auch der von Riemann (Breslau) als Albolith verfertigte Cement aus gebranntem Magnesit, der fein gemahlen mit amorpher Kieselerde (Infusorienerde) vermengt wird, soll mit Chlormagnesium außerordentlich harte und plastische Massen geben, die auch als Holzkitt und in dünnbreiigem Zustande zum Ueberstreichen von Holz- und Gypsornamenten, Sandsteinen oder Mauerwerk empfohlen werden.

Während der Erhärtung, die nie über sechs Stunden dauert, steigt die Temperatur oft bis 100°, weshalb Leimformen nicht angewendet werden dürfen.

Grundmann (D. R.-P. Nr. 31698) will die Magnesiagüsse zu schnellerer und größerer Erhärtung in feuchtem Zustande der Wirkung der Kohlensäure aussetzen.

Nach Endemengers (D. R.-P. Nr. 26130, Cl. 80) soll schwach gebrannte Magnesia, in gewisser Proportion dem Portlandcemente zugesetzt, dessen Bindekraft erhöhen, die Bildung von Haarrissen an der Luft verhindern und ihn für Wasserbauten werthvoller machen.

Aehnlich wie Wagner (Berggeist 1885, 16) Staßfurter Abraumsalze zum Imprägniren von Grubenholz verwendet hat, würde ich vorschlagen, 1 Mol. Chlormagnesium mit 4 Mol. Aetzkalk und Wasser als conservirenden und die Räume erhellenden Anstrich für Holzwerk zu benutzen.

Zur Gewinnung von reinem Magnesiahydrat wird nach dem Ver. Chem. Fabr. z. Leopoldshall, D. R.-P. Nr. 20277, die Endlauge zuerst durch Zugabe von wenig Calciumoxychlorid gereinigt, wobei vorhandene Schwefelsäure als Gyps, sowie auch das Eisenoxyd ausfällt, darauf durch weitere Zugabe desselben Magnesiahydrat niedergeschlagen.

Die Lösung des Calciumoxychlorids ($3CaO\,CaCl_2 + 12H_2O$) in Chlorcalciumlauge wird gewonnen, indem gebrannter Kalk in einer Chlorcalciumlösung von 1,12 bis 1,15 spec. Gew. gelöscht wird, wie eine solche bei der Darstellung von Magnesiahydrat aus Chlormagnesium und Aetzkalk resultirt;

durch wiederholtes Löschen von Kalk in der nämlichen Lösung erreicht diese ein specifisches Gewicht von 1,3 und ist nun bereit für obigen Gebrauch.

A. Rümpler (D. R.-P. Nr. 8777) versetzt die Endlauge mit 1/5 ihres Gewichtes an gebranntem und vorher gelöschtem Kalke, darauf mit der am Ende resultirenden Chlorcalciumlösung, bis alle Schwefelsäure gefällt ist und erst nach der Trennung von diesen Niederschlägen fügt er Kalkmilch zur Fällung der Magnesia zu.

G. Rosenthal (D. R.-P. Nr. 31 357) will durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde zuerst das in der Endlauge noch vorhandene Kaliumsalz als Alaun niederschlagen, darauf durch Eintrocknen und Erhitzen des Gemenges unter Entweichen von Salzsäure Magnesiumsulfat und freie Thonerde bilden, zur Vervollständigung der Reaction soll zuletzt ein wenig Kalk zugegeben und überhitzter Wasserdampf eingeleitet werden.

Bereits 1864 hat Michels Dolomit mit Chlormagnesiumlauge in einem Flammofen geröstet und gefunden, daß hierbei das Calciumcarbonat in Chlorcalcium übergeführt wird, so daß beim Auslaugen der Masse dann auch die Magnesia des Dolomits gewonnen wird.

Als hervorstechende Anwendung für dieses Product erschien damals nur die Entsäuerung von Grubenwässern, als Mittel der Verhinderung von Kesselsteinbildung und da die Durchführung nicht ganz befriedigte, unterblieb die beabsichtigte Patentnahme; als in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre der Massenbedarf an Stahl und Flußeisenproducten (Stahlschienen, Panzerplatten u. s. w.) die Gewinnung desselben aus phosphorhaltigem Roheisen zum brennenden Problem machte und zuerst basische Zuschläge sich günstig erwiesen, dann das Gilchrist-Thomas-Verfahren hierzu noch die Ausfütterung des Converters mit einem basischen Materiale verlangte, wurde der Gewinnung der Magnesia als eines solchen wieder die vielseitigste Aufmerksamkeit zugewendet.

M. P. Closson (D. R.-P. Nr. 11 456) wendet gebrannten Dolomit zur Zersetzung der Chlormagnesiumlauge an; in dem Zusatzpatente Nr. 15 342 empfiehlt er dann noch den Zusatz geringer Mengen Zucker oder Melasse, damit der lösliche Zuckerkalk die Rolle eines Vermittlers übernehme. Aus der chlorcalciumhaltigen Endflüssigkeit sollte der Zucker schließlich als dreibasischer Zuckerkalk gefällt werden.

C. Scheibler (D. R.-P. Nr. 14 936) hatte inzwischen bereits gezeigt, daß Dolomit oder kalkhaltiger Magnesit in gebranntem und zerkleinertem Zustande seinen Kalkgehalt in leichter Weise an eine 10 bis 15 Thle. Zucker in 100 Volumenthln. enthaltende Lösung abgiebt.

Das Ascherslebener Werk erwarb vorstehende beiden Patente sowie das vorerwähnte von Lanquetin.

Ramdohr (D. R.-P. Nr. 19 259) will die zu 45° B. verdampfte Endlauge mit 4 bis 10 Proc. Magnesit gemengt, durch Ueberleiten auf Rothgluth erhitzter Luft in Salzsäure und Magnesiumoxychlorid trennen und letzteres mit heißem Wasser unter Druck in Magnesia und Chlormagnesium zerlegen; das im Vereine mit Wegelin & Hübner genommene D. R.-P. Nr. 17 260 bringt einen Apparat zur Ueberhitzung fester oder flüssiger Körper mittelst überhitzter Wasserdämpfe.

Péchiney und Weldon (D. R.-P. Nr. 31 671) gewinnen durch Mischen heißer concentrirter Chlormagnesiumlösung mit Magnesia ein körniges Magnesiumoxychlorid, welches durch Erhitzen auf 150 bis 200° noch etwas entwässert, weiter erhitzt zur Chlorgewinnung dient.

Hierzu haben sie (D. R.-P. Nr. 30 841) einen besonderen Ofen construirt (Chem. Ztg. **9**, 693 und 892), der in Salindres gut functioniren soll; das gewonnene verdünnte Chlorgas ist für die dortigen rotirenden Chlorkalkkammern sehr geeignet.

Th. Schloesing (D. R.-P. Nr. 18 976) läßt die vom Sulfat gereinigte Endlauge durch eine Reihe von Trögen fließen, die gelöschten Kalk in Form kleiner Bruchstücke enthalten, an deren Stelle schließlich Magnesia in dichter Form hinterbleiben soll.

Auch die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall haben unter Nr. 36 304 ein Patent zur Gewinnung von Magnesia und Salzsäure aus Chlormagnesium angemeldet und Korndorff, P.-A. Nr. 37 125, will Magnesia und Magnesiumoxydhydrat durch Glühen von Chlormagnesium mit Kalkhydrat oder Calciumcarbonat darstellen.

Letzterer hat durch die gewöhnliche Fällung mit Kalkmilch unter Trennung und Auswaschen des Productes mittelst Filterpressen circa 50 000 kg Magnesia hergestellt und an Hüttenwerke geliefert, doch blieb hierbei immer noch ein gewisser Rückhalt von Kalk im Product.

Ernest Solvay (D. R.-P. Nr. 1185 und 29 846) will kieselerdereichen Thon oder Kieselguhr, gefällte Kieselerde u. s. w. nebst einem Antheil des Rückstandes einer früheren Operation mit Chlormagnesium oder Chlorcalcium zu Kugeln geformt bei hoher Temperatur glühen, wobei unter Ueberleiten von Luft Chlor, unter Ueberleiten von Wasserdampf Salzsäure gebildet wird. (Besser wird hier wohl noch der poröse Bimsstein dienen.)

Basisches Chlormagnesium soll eventuell auch den Kalk für die Regeneration des Ammoniaks bei der Fabrikation der Ammoniaksoda ersetzen, doch würde hier zu beachten sein, was S. 305 über die Neigung zur Bildung von Doppelsalzen gesagt worden ist.

Aehnlich will Townsend Chlor gewinnen durch Ueberleiten auf 92 bis 150° erhitzter Luft über Ziegelstücke, die mit Chlormagnesium und Manganchlorür getränkt sind oder durch Leiten von Salzsäuregas und Luft in regulirtem Verhältniß über ein porös hergestelltes Gemenge von Thon mit Magnesia und Braunstein, welches auf einer zwischen 205 und 315° liegenden Temperatur erhalten wird. Die bei der Gewinnung von Kaliumsulfat, siehe S. 374, entweichende, anfänglich von Wasser begleitete Salzsäure, soll nach nachstehenden Formeln ein automatisches Regeneriren der Masse veranlassen:

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + 2Cl \text{ und}$$

$$MnCl_2 + MgO + 2H_2O + 2O = MnO_2 + MgO + 2Cl + 2H_2O,$$

wobei das Chlor durch Condensation vom Wasser zu trennen ist.

Ueber das ältere Weldon'sche Magnesia-Chlorverfahren siehe Lunge, Sodaindustrie 833.

Ad. Wünsche (D. R.-P. Nr. 18722) versetzt die Endlauge mit Salmiak und Ammoniak und leitet darauf Kohlensäure ein, um derart ein gröber krystallinisches Ammonium-Magnesiumcarbouat abzuscheiden, welches durch Decken mit Ammoniak gereinigt und durch Mengen mit Magnesia bereits in der Kälte zersetzt wird. Hierbei wird Ammoniak und darauf beim Glühen des hinterbleibenden Magnesiumcarbonats Kohlensäure gewonnen, welche beide wieder in den Kreislauf eintreten.

Als weitere Verwendung des Magnesiahydrats schlägt Precht (Chem. Ztg. **6**, 142 und 618) vor, Feuerungs- und Röstgasen in einem Absorptionsthurm durch herabrinnende Magnesiamilch die schweflige Säure zu entziehen; der Theorie nach sollte die Magnesia hierbei 56 Proc. schweflige Säure aufnehmen, in Wirklichkeit absorbirt sie jedoch nur 36 Proc., welche sie bis 200° erhitzt in concentrirter Form wieder abgiebt. Eine geringe Menge dabei entstehendes Bittersalz wird durch Zugabe von etwas Kohlenpulver zerlegt.

Ueber die gleiche Anwendung durch Clemm, sowie über die Verwendung der Magnesia im Patent Engel und des Chlormagnesiums bei der Abscheidung der Oxalsäure nach Bohlig siehe unter Gewinnung der Potasche S. 411 und 417.

Wilson (engl. Pat. Chem. Ztg. **9**, 1121) will die Magnesia an Stelle des Kalkes zur Bereitung des Kaliumchlorats anwenden.

Zur Darstellung von Chlorbarium nach der von Godin und Hasenclever angegebenen Methode soll in einem Reverberofen ein Gemenge von 100 Thln. Schwerspath, 15 bis 25 Thln. Kalk, 35 bis 50 Thln. Kohle und 40 bis 60 Thln. Chlorcalcium oder 72 bis 109 Thln. krystallisirtem Chlormagnesium calcinirt werden.

Als ich 1874 im Interesse der Staßfurter chemischen Fabrik Versuche hierüber anstellte, habe ich mit Vortheil den Kalk ganz weggelassen, in dem sonst für Rohpotasche dienenden Schmelzofen zunächst den Schwerspath im Gemenge mit Kohle reducirt, darauf aber das krystallisirte Chlormagnesium rasch hinzugegeben, wobei sich die Zersetzung durch Entweichen von mit gelblichen Flämmchen brennendem Schwefelwasserstoff kund gab.

Da hierbei aber etwas Bariumsulfat zurückgebildet wurde, wäre es nöthig, dieses Mengen in einem Gasofensystem unter möglichstem Abschluß der Luft vorzunehmen.

Bei dem damaligen Preise des Witherits, für den ich der Fabrik die besten Bezugsquellen (S. 401) eröffnet hatte, mußte ich mehr zur Gewinnung aus diesem und der von der Fabrik bereiteten Salzsäure rathen, welche nach meinem Abgange auch ins Leben trat und beim Verdampfen der kalt gesättigten Lösung das Chlorbarium als Fischsalz ergab.

Die Effluvien der Chlorkaliumfabriken und Salzwerke.

Ueber diesen Gegenstand sind früher von B. Wackenroder, A. Langbein, Pusch[1]) und Anderen Veröffentlichungen erschienen und in Folge erhobener Beschwerde, namentlich der Stadt Magdeburg, hat ein Beschluß des Bundesraths vom 26. Juli 1881 die Errichtung von Chlorkaliumfabriken concessionspflichtig gemacht und es ist sogar beantragt worden, die Abgänge dieser Fabriken durch einen Sammelcanal erst unterhalb Magdeburg in die Elbe einmünden zu lassen.

Da nun durch viel verbreiteten Chlornatriumgehalt der Wässer dessen Genuß dort so zur Gewohnheit geworden ist, daß man häufig sogar zum Kaffee oder zu Erdbeeren eine geringe Beigabe desselben liebt, war es hauptsächlich das Chlormagnesium, welches man als Abgang der verschiedenen Fabrikationszweige in diesen Effluvien fürchten zu müssen geglaubt hat.

Eine tägliche Verarbeitung von 3 Mill. Kilogr. Rohsalz würde einem Quantum von 636 000 kg wasserfreien Chlormagnesiums oder per Secunde 7447 g desselben entsprechen. Da die Elbe bei Magdeburg als größte Menge 5000 cbm, als kleinste aber 125 cbm Wasser per Secunde führt, würde dies im ungünstigsten Falle 59,6 g per Cubikmeter oder nicht ganz 6 Thle. in 100 000 Thln. ausmachen.

Nun findet sich bei Magdeburg, wie neuere Untersuchungen von Precht, Kraut und Anderen (Chem. Ind. 1883, 365, siehe auch Chem. Ztg. 8, 1564) nachgewiesen haben, das diese Effluvien aus der Bode zuführende Saalewasser nur wenig vermengt am linken Ufer vor, es müßte also noch viel mehr Chlormagnesium enthalten. Statt dessen wurden aber bei sehr niedrigem Wasserstande hier in Summa nur wenig über 5 Thle. Magnesiasalze in 100 000 Thln. Wasser aufgefunden, von denen erst 1/3 aus Chlormagnesium bestand; der größte Theil des letzteren war demnach durch Alkalicarbonat und Silicat unter Bildung von Alkalichlorid theils niedergeschlagen, theils umgewandelt worden, wobei Magnesiumsulfat mit Calciumcarbonat in Gyps übergegangen war.

(Tabelle siehe folgende Seite.)

In sanitärer Beziehung könnte der hohe Chlorkaliumgehalt bedenklich erscheinen, doch dürfte sich derselbe bei der in der Jetztzeit so hoch gesteigerten Nervosität eher nützlich erweisen, da auch seine Wirkung durch das überwiegende Kochsalz gemildert wird. (Siehe die S. 2 Fußnote 1 citirte Abhandlung.)

Auf die Fische hat bisher für die Elbe und Saale ein nachtheiliger Einfluß nicht nachgewiesen werden können, vielleicht sind sogar die jetzt so häufigen

[1]) Wackenroder, Die Effluvien der chemischen Fabr. zu Staßf.-Leop., Bernburg 1876; die Entgegnung hierauf von Langbein, Staßfurt 1876; Th. Pusch, Arch. d. Pharm. 1877, 302.

100 000 Thle. Wasser enthielten an:	I. Elbe oberhalb der Saalemündung	II. Elbe bei Magdeburg, rechtes Ufer	III. Elbe bei Magdeburg, linkes Ufer	IV. Elbe bei Magdeburg, Wasserleitung	V. Saale oberhalb der Bodemündung	VI. Saale unterhalb der Bodemündung	VII. Bode unterhalb Hohenerxleben
	Theile						
Chlornatrium	0,77	6,40	15,80	17,37	23,02	32,64	184,20
Chlorkalium	0,80	0,98	1,39	1,88	1,42	2,60	26,84
Kohlensaurem Natron	1,54	—	—	—	1,72	—	—
Chlormagnesium	—	0,21	1,34	1,74	—	5,57	100,51
Kohlensaurer Magnesia	1,59	0,87	2,29	3,49	4,31	6,52	17,74
Kohlensaurem Kalk	4,32	4,08	2,42	3,48	5,21	3,54	30,58[1])
Schwefelsaurem Kalk	1,67	4,84	8,63	9,17	13,68	16,62	43,81
Kieselerde und Eisenoxyd	0,72	0,80	0,99	0,56	0,49	1,00	—
Gesammter Rückstand	11,50	18,18	32,86	37,69	49,85	67,99	403,74

I. ist das Mittel von zwei Analysen von Wittjen und Spiegelberg, VII. ist ebenfalls ein derartiges Mittel, IV. die Wasserleitung von Kraut untersucht, saugt am linken Elbufer. Von dem Chlornatrium bringt nach V. die Saale bereits eine namhafte Quantität mit, mehr aber noch die Bode, deren Salzgehalt bei niedrigem Wasserstande derart anwuchs, daß ich in solcher Zeit die Dampfkessel der in der Sülze oberhalb Staßfurt gelegenen Fabrik doppelt so häufig als sonst abblasen lassen mußte.

1) $MgSO_4$.

Fänge großer Exemplare theilweise eine Folge des erhöhten Salzgehaltes, da ein solcher eine besondere Anziehungskraft auf dieselben ausübt.

Weniger harmlos würde es sein, wenn das Chlormagnesium als solches im Wasser verbliebe, doch wirkt es in reiner Form, wie auch nach seiner Umsetzung in hohem Grade reinigend auf die bei Epidemien allein zu fürchtenden organischen und organisirten Bestandtheile, zu deren Vermehrung die der Elbe zufließenden Abgänge einer großen Anzahl organische Stoffe verarbeitender Fabriken beitragen.

Brom aus Endlauge.

Br. Atomgewicht nach Marignac = 80.

Das Brom wurde 1826 von Balard in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt und erhielt seinen Namen nach dem griechischen Wort βρῶμος (Gestank).

Das Brom kommt in der Natur fast immer in der Form des Brommagnesiums als Begleiter des Chlormagnesiums vor. Siehe unter letzterem sowie S. 50 und 343 über sein Vorkommen im Meerwasser.

Bei gewöhnlicher Temperatur stellt das Brom eine schwere dunkelbraunrothe, in dünnen Schichten hyacinthrothe Flüssigkeit dar, welche braunröthliche Dämpfe aushaucht, die in Masse unangenehm durchdringend der chlorigen Säure ähnlich, in verdünntem Zustande etwas nach Blausäure riechen.

Spec. Gew. nach Balard 2,97; nach Pierre auch Quincke bei 0° 3,187, bei 20° 3,120.

Spec. Wärme bei 13 bis 45° nach Andrews = 0,1071; im festen Zustande bei — 78° bis — 20° nach Regnault = 0,08432.

Der Siedepunkt des Broms wurde früher bei 760 mm Atmosphären Druck zu 45° angenommen, Pierre (1847) und Stas (1865) fanden denselben bei 63°, Thorpe (1880) bei 59,27°.

Der Schmelzpunkt des zu einer blätterig-krystallinischen Masse erstarrten Broms liegt nach Regnault (1849) bei — 7,3°, der Erstarrungspunkt nach Philipp (1879) bei — 7,2 bis — 7,3°; ungereinigtes Brom erstarrt nach demselben erst bei — 9° bis — 10°, chlorhaltiges war bei — 15° noch nicht fest.

Bei — 20° geht das Brom in eine feste blätterig-krystallinische, hier und da bleigraue, metallglänzende Masse über.

Bei 0° bildet dasselbe mit Wasser Bromhydrat, $Br_2 + 10 H_2O$, in hyacinthrothen Octaëdern oder blätterig-krystallinischen Massen, welches 47,06 Proc. (nach Löwig 45,5 Proc.) Brom enthält und erst über 15° in Brom und Bromwasser zerfällt.

1 Thl. Brom löst sich bei 15° nach Löwig in 33,3, nach Dancer in 31 Thln. Wasser. (Aus Gmelin-Kraut I, 325/6.)

100 Thle. Bromwasser enthalten nach Dancer:

bei 5°	3,600 Thle.	Brom,		bei 20°	3,208 Thle.	Brom
„ 10°	3,327 „	„		„ 25°	3,167 „	„
„ 15°	3,226 „	„		„ 30°	3,126 „	„

Vergleich des specifischen Gewichtes und Gehaltes an Brom nach Slessor:

Gehalt in 1000 Thln. Bromwasser	Spec. Gew.	Gehalt in 1000 Thln. Bromwasser	Spec. Gew.
10,72 Thle.	1,00901	18,74 bis 19,06 Thle.	1,01491
10,68 „	1,00931	19,52 „ 20,09 „	1,01585
12,05 „	1,00995	20,89 „ 21,55 „	1,01807
12,31 „	1,01223	31,02 „ 31,69 „	1,02367

Bei 1,02367 spec. Gew. ist das Bromwasser gesättigt, hat orangegelbe Farbe, schmeckt sehr herbe, nicht sauer und hält sich unverändert bis unter — 20°.

In Alkohol ist es mehr als in Wasser löslich, in hohem Grade auch in Aether, sowie in Schwefelkohlenstoff.

Schwefelsäure von 64° B. löst nur Spuren, weshalb man es in Frankreich zum Aufbewahren mit einer Schicht solcher Säure überdeckt.

Sein Dampf verbindet sich mit Phosphor, Arsen, Antimon und Zinn unter Feuererscheinung; seine Neigung zur Verbindung mit Wasserstoff ist so groß, daß es eine Anzahl organischer Stoffe unter Bildung von Bromwasserstoff zerlegt. Freies Brom färbt Stärkekleister braun, Jod blau. Von Schwefelkohlenstoff wird Brom mit braungelber, Jod mit violetter Farbe aufgenommen.

Geschichtliches. Nach seiner Entdeckung wurde das Brom zunächst aus den Meerwassermutterlaugen dargestellt, später auch aus den Tangaschen (Kelp oder Varec), wobei es meist etwas jodhaltig blieb.

In Deutschland wurde es als Nebenproduct der Salinen zu Kreuznach[1]), Neusalzwerk bei Minden und Schönebeck, sowie auf der Insel Wangerooge aus der Mutterlauge des Nordseewassers gewonnen; auch in Amerika wurde es von 1846 ab und zwar zuerst aus den Mutterlaugen der Salinen von Natrona und Tarentum am Alleghanygebirge bereitet.

In Staßfurt begann Frank 1865 mit einer Production von 750 kg, die aber 1867 bereits verzehnfacht war, worauf der Preis von 40 bis 50 Mk. per Kilogramm und früher sogar 90 bis 95 Mk. auf 12 Mk. zurückging.

In Amerika hatte sich bei steigendem Bedarf von 1868 ab eine weitere Anzahl Salinen dieser Industrie zugewandt, so in den Staaten Pennsylvanien (Pittsburg), New York (Syrakus), Ohio (Pomeroy) und Westvirginien (Parkersburg und Mason-City). Die Mutterlaugen der letzteren, der Ohio-Kanawha-Salzregion zugehörig, sind doppelt so reich an Brom als die früher genannten und noch weiter nach Norden oder Westen sind die Salzsoolen oft gänzlich frei davon.

[1]) Die Kreuznacher Soole enthält auf 1,42 Chlornatrium, 0,26 Chlorcalcium und 0,02 Chlormagnesium, daneben etwas Jod und Brom.

Als nach dem Jahre 1870 die Salzproduction Amerikas bedeutend stieg, trat sehr rasch eine Ueberproduction ein, in Folge deren der Preis des Broms loco New York von 3,60 Mk. per Kilogramm auf 1,20 Mk. herabging und das amerikanische Brom auch den englischen Markt überschwemmte, die Staßfurter Preise 1874 auf 2,40 bis 2,30 Mk. herabdrückend.

Auch 1877 machte sich nochmals ein derartiger Import bemerklich, als man in Staßfurt versucht hatte, die Preise zu heben; nach amerikanischen Berichten (siehe Chem. Ztg. **2**, 366 und **6**, 305) sollten die am besten situirten Salinen Ohios das Brom zu 1,12 bis 1,40 Mk. per Kilogramm herstellen können, obgleich dieselben die mit 35/38° B. für die Kochsalzgewinnung untauglich gewordenen Laugen erst noch bis 45° B. eindampfen müssen.

Jedenfalls mögen aber die Verhältnisse bei den übrigen Fabriken viel ungünstiger liegen und da auch die Schiffe den Transport des Broms in Substanz geradezu verweigern, hat neuerer Zeit die amerikanische Concurrenz in Europa bei einem Preise von 2,50 bis 2,80 Mk. per Kilogramm ab Staßfurt aufgehört bemerkbar zu sein, nur amerikanisches Bromkalium wird auch in Deutschland noch eingeführt.

Von 1867 ab war die amerikanische Production von jährlich 5000 kg in 1870 auf 62 500 und 1873 sogar auf 88 000 kg gestiegen, während die damals noch in einer Hand befindliche Staßfurter Production nur 20 000 kg betrug, wozu noch etwa 20 000 kg als Gesammtertrag der französischen und englischen Bromgewinnung hinzukamen.

Die Einfuhr in Frankreich stieg von 1881 kg in 1871 auf 16 902 kg in 1872 und 12 774 kg in 1873, wovon etwa $^5/_6$ aus Deutschland herrührten.

In Staßfurt war gegen Ende der siebziger Jahre die Bromproduction in der Hand der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall auf 50 000 kg gestiegen; von da ab traten als weitere Producenten auf: Wüstenhagen & Co. in Hecklingen, die Staßfurter Chemische Fabrik, die Ascania, R. Müller in Schönebeck und Veit & Philippi, welche zusammen im Jahre 1884 etwa 275 000 kg Brom gewannen und 1885 bei lebhafter Nachfrage wohl 400 000 kg überschreiten dürften.

Bromgewinnung.

Als Rohmaterial für die Bromfabrikation dient die Endlauge der Chlorkaliumfabriken, welche von den sie nicht selbst verarbeitenden Fabriken gegen eine Entschädigung von etwa 10 Mk. per 100 000 kg verarbeitetes Rohsalz den Bromanstalten durch unterirdische Rohrstränge zugeleitet, oder in einem Falle auch bisher durch auf Wagengestelle gelegte eiserne Cylinder abgefahren wird.

Diese Lauge, siehe S. 202, enthält etwa 0,25 bis 0,29 Proc. Brom in Gestalt von 0,287 bis 0,323 Proc. Brommagnesium, oder pro Cubikmeter 3,5 kg Brom.

Abhängig von dem verarbeiteten Rohsalz differirt der Gehalt an Brom nach Horn (Pharm. Centralh. 1867, Nr. 49, Ztschr. f. d. ges. Naturw. **31**, 237) zwischen 0,15 und 0,35 Proc.

Je reicher das Rohsalz an Tachhydrit und überschüssigem Chlormagnesium ist, desto höher ist auch sein Bromgehalt; dagegen beruht es auf einer Mystifikation, daß die Mutterlaugen von der Verarbeitung des Kainits (s. Wagner's Jahresb. 1867, 196) noch reicher an Brom sein sollen, weil ja bei der Bildung des Kainits mit dem Chlormagnesium auch das in gleicher Form und Zusammensetzung krystallisirende Brommagnesium weggeführt wurde.

Im Carnallitrohsalz und in der Endlauge läßt sich im Allgemeinen der Gehalt an Brommagnesium zu einem Procent und der an Brom zu 0,87 Proc. des aus der Silberfällung berechneten Chlormagnesiums annehmen.

Methoden. Balard stellte das Brom dar, indem er unter möglichster Vermeidung eines Ueberschusses in die Meerwassermutterlaugen so lange Chlor einleitete, als noch eine Zunahme der Färbung merklich war. Durch Schütteln mit Aether wurde nun das frei gemachte Brom weggenommen, darauf aber durch Schütteln des abgehobenen bräunlich gefärbten Aethers mit Aetzkali an letzteres übertragen. Die durch Wiederholung dieser Behandlung mit neuen Mengen Mutterlauge schließlich an Brom gesättigte Aetzkalilauge ($6 Br + 3 K_2O = 5 KBr + KBrO_3$) wurde zur Trockne gebracht, zur Zersetzung des Bromats geglüht und mit $1/_3$ Braunstein gemengt, unter Zugabe von Schwefelsäure das Brom überdestillirt.

Desfosses ließ die Mutterlauge vorher mit $1/_6$ zu Brei gelöschtem Kalk kochen, worauf das Chlorcalcium und Bromcalcium haltende Filtrat ohne Zersetzung bis auf $1/_{10}$ des vorherigen Volumens eingedunstet und dann direct mit Braunstein und Salzsäure destillirt werden konnte.

Auch Michels scheint bei Versuchen über die Bromfabrikation (Wagner's Jahresb. 1867, 194) die Endlauge erst bis 40° B. concentrirt zu haben, um so Chlormagnesium auskrystallisiren zu lassen und nur dessen Mutterlauge der Destillation zu unterwerfen. Daraus, daß die geringe ölige Mutterlauge nur 0,3 bis 0,5 Proc. Brom enthielt, geht klar hervor, daß eine derartige Trennung nicht anwendbar und daß bei Vorster & Grüneberg die Bromfabrikation nie ernstlich betrieben worden ist.

L. Leisler nahm 1865 für England ein Patent zur Darstellung des Broms (Wagner's Jahresb. 1866, 179), welches eine Destillation der Endlaugen unter Zufügung von Kaliumbichromat und Salzsäure und Auffangen des Broms in mit Eisendrehspänen beschickten Recipienten vorschrieb. Als Destillirapparat sollte eine gußeiserne Blase mit aufgesetztem bleiernem oder thönernem Helm dienen, das erhaltene Bromeisen aber wiederum mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure auf Brom verarbeitet werden.

Zu einer Ausführung im Großen scheint diese Methode nie gelangt zu sein, vielmehr wurde von Frank, wie auch in Amerika, gleich anfangs die früher bereits von Herrmann (Schönebeck) angewandte directe Destillation unter Entwickelung von Chlor angenommen.

Als Destillationsgefäße adoptirte Frank auch sofort die jetzt noch benutzten würfelförmigen Steinkufen von etwa 3 cbm Inhalt, welche entweder in einem Stück aus säurefestem Sandstein hergestellt, oder aus Platten derartigen Sand-

steins oder Schiefers zusammengesetzt und mit einer getheerten Eisenverankerung umgürtet werden.

Weniger harte Sandsteine sollen durch Kochen oder öfteres Ueberstreichen mit kochendem Theer undurchdringlicher werden, doch ist gerade für Brom dies nicht zu empfehlen, weil dasselbe mit den Theerkohlenwasserstoffen Bromsubstitute bildet, welche das Brom verunreinigen und einen Verlust veranlassen, den Frank für jede neue Theerung auf 50 kg Brom anschlägt. (A. W. Hofmann und A. Frank im Amtl. Ber. über die Wiener Weltausst. v. 1873, S. 127.)

Derartige säurefeste Sandsteine mit quarzigem Bindemittel finden sich schon bei Velpke im Braunschweigischen, besser sind die aus dem Kohlensandstein bei Herdecke und Wetter in Westphalen gewonnenen.

Friedr. Kling zu Wetter a. d. Ruhr liefert Platten zu solchen Trögen, sowie aus einem Stück gebohrte Dampfrohre von großen Dimensionen.

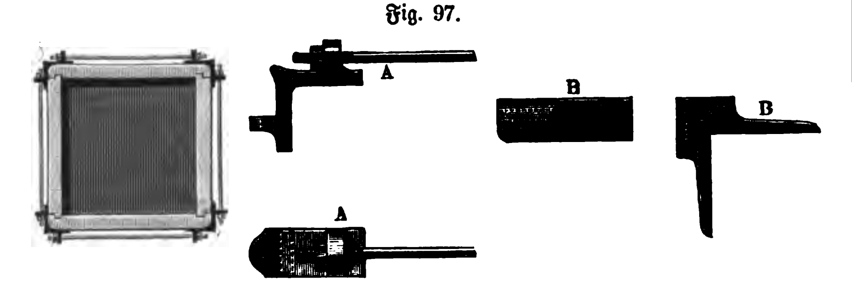
Weitere Lieferanten sind noch:

Heinr. Tschörtner, Rosenau bei Friedland in Schlesien und C. Rothschild in Stadtoldendorf.

Frank bediente sich auch mit Vortheil der Thüringischen Schieferplatten, welche nur $1/3$ bis die Hälfte der Stärke der Sandsteinplatten zu haben brauchen. (Zur Herstellung solcher Gefäße siehe auch Lunge, Sodaindustrie, 2, 174.)

Die Fig. 97 zeigt im Maßstabe von 1 cm = 1 m von oben gesehen eine derartige aus Sandsteinplatten zusammengesetzte quadratische Kufe mit ihrer

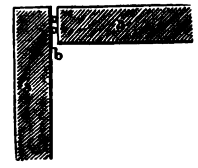
Fig. 97.



Verankerung durch Schraubenbolzen, die bei *A* noch vergrößert und von der Seite gesehen dargestellt ist; *B* bringt noch eine andere Form gußeiserner Winkelstücke oder Eckstücke.

Die Dichtung der Platten gegen einander geschieht entweder durch Theer-Thonkitt, welcher durch Anstoßen säurefesten Thones mit gekochtem Steinkohlentheer im erwärmten eisernen Mörser hergestellt wird und erst in der Wärme weich werden darf, oder durch Gummischnüre, welche auch erlauben, wie Fig. 98 dies zeigt, die Platten *a a* ohne jede Nuth gegen einander zu stoßen; die nach innen in der Ecke *b* bleibende Fuge wird mittelst eines warmen Eisens noch mit Theer-Thonkitt vollkommen ausgefüllt und nach dem Anziehen der Verankerung nochmals mit einem heißen Eisen geglättet.

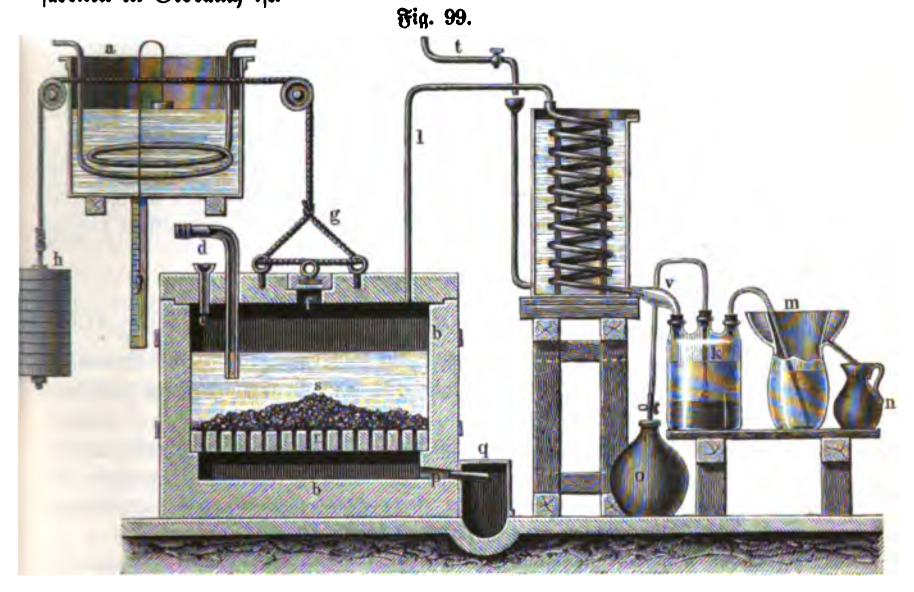
Fig. 98.



Beim Aushauen oder Transportiren von Platten mit scharfkantigen Nuthen kommen leicht Beschädigungen vor, die das Dichten erschweren; gewöhnlich wird dabei in der Mitte eine Stelle etwas tiefer ausgehöhlt, auf welche der Kitt vor dem Zusammenschieben der Steine in Form einer Rolle aufgeklebt wird, oder diese Höhlung wird nachträglich von oben her mit Kitt erfüllt, der als kleine Kugeln eingetragen und mit einem heißen Eisen fest gestampft wird. Beim Anziehen der Schrauben verbreitet sich dann der Kitt nach beiden Seiten und führt eine gute Dichtung herbei.

Fig. 99 bringt im Maßstabe von 2 cm = 1 m eine Skizze des gesammten Apparates für die Bromrohdestillation, wie ich denselben früher bei Frank gesehen habe und wie er ähnlich auch jetzt noch in sämmtlichen neueren Bromfabriken in Gebrauch ist.

Fig. 99.



Eine Steinkufe aus säurefestem Sandstein, in einem Stück ausgehauen, aus Vorsicht noch mit eisernen Reifen umgürtet, von etwa 3 cbm Inhalt, trug durch einen Vorsprung der Wandung *b* unterstützt, einen durchlöcherten Doppelboden *r* in gleichem Material, auf welchen, für eine größere Anzahl Operationen hinreichend, je 200 kg weicher Braunstein *s* aufgegeben wurde.

Der durch ein Seil *g* mit Gegengewicht *h* getragene schwere Deckel des Apparates hat ein Mannloch *f*, welches durch einen beschwerten Stein geschlossen wird; ferner führt ein Steinzeugrohr *d* mit Anschlußvorrichtung für das Dampfrohr, sowie ein kurzes Rohr *c* zum Eingießen der Schwefelsäure durch denselben hindurch. Das Bleirohr *l* zur Abführung der Bromdämpfe sitzt bei Wüstenhagen auf dem Schlußsteine eines domartigen Aufsatzes, aus vier Steinplatten von 30 cm Breite und 50 bis 60 cm Höhe hergestellt, die auch durch ein Steinrohr aus einem Stück ersetzt werden können und den Vortheil bieten, daß weniger

mechanisch in die Höhe gespritzte Theile mit übergeführt werden. Zum Vorerhitzen der Lauge, welches den Apparat selbst schont, dient das Reservoir *a* mit Dampfschlange und Schwimmer, zum Entleeren der Kufe die durch einen Zapfen verschlossene Oeffnung *p*; der hier nur angedeutete Abführungscanal ist mit einem Holzkasten *q* überdeckt, durch welchen während der Entleerung der Fabrikschornstein einen kräftigen Luftstrom hindurchsaugt. Die Bromdämpfe gelangen in die Kühlschlange *i*, wo sie durch von *t* herkommendes kaltes Wasser gekühlt werden und dann durch einen Vorstoß in die Woulff'sche Flasche von 8 Liter Inhalt *k* ablaufen. Das Gefäß *o* hat den Zweck, das über dem Brom sich sammelnde chlorbromhaltige Wasser aufzunehmen, zu dessen Abhebern ein im Gummikork der mittleren Tubulatur verschiebbares und durch einen Quetschhahn angesaugt erhaltenes Heberrohr dient. Das für die weitere Condensation bestimmte, mit Eisendrehspänen erfüllte Gefäß *m* hat einen doppelten Rand mit Abflußrohr, um beim Ueberschäumen die Flüssigkeit in *n* wieder aufzufangen.

Nach dem Einlassen der bis etwa 60° vorgewärmten Endlauge und Schließen des Mannloches, welches ebenso wie für den Deckel nur durch eine ringsum zwischengelegte Rolle plastischen Thons geschieht, werden durch das Rohr *c* 17,5 kg Schwefelsäure von 60° B. (die auch vorher etwas verdünnt sein kann) zugegeben. Hierauf verschließt man dieses durch einen Klumpen gut durchgearbeiteten plastischen Thons, der noch durch ein Gewicht beschwert wird, öffnet dagegen aber das mit *d* in Verbindung gebrachte Dampfrohr.

Nach der Formel:

$$MnO_2 + MgCl_2 + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + MgSO_4 + 2H_2O + 2Cl$$

wird durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Chlormagnesium und Braunstein Chlor frei, welches seinerseits das Brom aus dem Brommagnesium verdrängt, so daß es bei 60 bis 75° entweicht.

Um bei der Verdünnung der Säure durch die Lauge eine genügende Einwirkung zu erreichen, darf der in nußgroßen Stücken angewandte Braunstein nicht hart sein, während man bei einer getrennten Chlorentwickelung der gleichmäßigeren Gasentwickelung halber härtere Braunsteinsorten vorzieht.

Bei der großen Flüchtigkeit des Broms geht zunächst vorwaltend dieses über, später kommt mehr rothbraun gefärbtes Wasser mit reichlichem Gehalte von Chlorbrom, welches vom Brom abgehebert bei der nächsten Operation wieder mit in die Kufe gegeben wird.

Treibt man die Destillation weiter, so folgt zuletzt auf das Chlorbrom das im Ueberschuß angewandte, durch seine gelbe Farbe kenntliche Chlorgas; dabei geht dann auch immer Salzsäure mit über, die, zu den Eisendrehspänen gelangend, eine lebhafte Wasserstoffentwickelung und ein Ueberschäumen des Gefäßes veranlaßt. Das häufige Auftreten dieser Säure gegen Ende der Destillation, das bereits Hofmann auffällig fand, berechtigt vielleicht statt der obigen Formel die nachfolgende zu substituiren:

$$MnO_2 + 2MgCl_2 + 3H_2SO_4 = MnSO_4 + 2MgSO_4 + 2HCl + H_2O + 2Cl.$$

In der Praxis wird das Einleiten von Dampf meist nur so lange fortgesetzt, als noch Brom übergeht, wobei der Apparat am besten ausgenutzt und

am wenigsten angestrengt wird; eine Operation kann dann in einer bis anderthalb Stunden vollendet sein, nimmt dagegen, bis zum Entweichen von Chlor gebracht, zwei Stunden in Anspruch.

Sobald kein Brom mehr übergeht, was am besten in dem Glasvorstoß *v* zu beobachten ist, wird der Dampf abgestellt und durch einen im Deckel des Abflußcanals vorhandenen Schieber der die Entleerungsöffnung *p* verschließende Zapfen herausgeschlagen.

Dank der lebhaften Aspiration des Schornsteins machen sich ebensowenig beim Ablaufen der dampfenden, kräftig Chlor exhalirenden Flüssigkeit, wie beim frischen Füllen der Kufe mit Endlauge im Local selbst belästigende Dämpfe bemerkbar.

Der Deckel des Apparates wird nur etwa einmal in der Woche beim Eintragen frischen Braunsteins geöffnet und jedesmal wieder gut gedichtet (verpackt); während der Arbeit ist das Gegengewicht *h* unterstützt, damit die volle Last des Deckels den guten Schluß begünstige.

Als Kühlgefäß hat man jetzt gewöhnlich einen einfachen Holztrog von 1 m Durchmesser; die Kühlschlange selbst ist immer aus hart gebranntem Steingut, weil Blei von flüssigem Brom viel stärker als von gasförmigem angegriffen wird. Derartige Steinzeugwaaren, in England nach der renommirtesten Fabrik „Lambeth Potteries" genannt, werden in Deutschland von E. March Söhne in Charlottenburg, Fr. Chr. Fickentscher in Zwickau, aber auch schon von O. Jannasch in Bernburg und Anderen in brauchbarer Qualität angefertigt.

Das angesammelte Brom wird mittelst eines Hebers in Flaschen von 8 Liter Inhalt übergezogen, die nahe über dem Boden einen Glashahn haben, oder die Woulff'schen Flaschen sind auch selbst mit einer derartigen Vorrichtung versehen, welche für die Trennung von überstehender wässeriger Flüssigkeit, sowie beim Uebergießen große Bequemlichkeit bietet.

Zur Vornahme dieses Umgießens waren bei Frank auch geräumige Holzkästen durch einen Schieber mit dem Schornstein in Verbindung zu bringen, um den Arbeiter vor den Bromdämpfen zu schützen.

Das Ergebniß jeder Destillation betrug etwa 2 bis 2,5 kg, was einer Ausbeute von 0,18 bis 0,23 Proc. der verarbeiteten Endlauge entspricht.

Dieselbe hängt außer von der angewandten Menge Schwefelsäure wesentlich mit davon ab, ob man noch mehr oder weniger chlorbromhaltiges Wasser übergehen läßt. Da dieses aber den Apparat mehr angreift und die Arbeit weniger fördert, auch weniger im Interesse des Arbeiters ist, der eine Prämie auf die Mehrproduction erhält und genügende Lauge zur Disposition hat, so erreichte der wirkliche Jahresdurchschnitt einer der neuen Fabriken nur 0,1 Proc. der Endlauge.

Von wenig Lauge abgesehen, die man hierbei unbenutzt hatte wegfließen lassen, entsprach diese Zahl pro 1000 kg verarbeitetes Rohsalz 0,81 kg Brom.

Continuirliche Apparate für die Bromfabrikation.

Um die durch die Unterbrechungen der Arbeit und das Weglassen nicht erschöpfter Laugen herbeigeführten Verluste an Zeit, Mühe, Brom und Chlor zu vermeiden und gleicher Zeit durch Vorkühlen und Waschen ein relativ chlorfreieres Brom zu gewinnen, erhielt zuerst Frank ein Patent auf eine continuirliche Gewinnung desselben (D. R.-P. Nr. 2251, Wagner's Jahresb. 1878, 408).

Die Chlorentwickelung wird bei dieser Art der Arbeit immer in einem getrennten Gefäße vorgenommen und das gasförmige Chlor in die erhitzte Endlauge eingeleitet, was den Vortheil bietet, statt der Schwefelsäure die billigere Salzsäure verwenden zu können. Hierbei wird aber ferner die Bildung der Salzsäure in der Endlauge vermieden und diese selbst bleibt für die directe Verwerthung auf Chlormagnesium brauchbar, während der Rückstand von der Chlorbereitung in verschiedener Weise regenerirt werden kann und auch zur Gewinnung von Chlorbaryum ein geeignetes Material liefert.

Der eigentliche Bromapparat besteht bei Frank aus vier terrassenförmig über einander befindlichen Sandsteinkufen, welche durch abschließbare Rohre derart unter einander in Verbindung sind, daß die in der obersten Kufe zufließende Endlauge im langsamen Strome die vier Gefäße durchläuft, ehe sie im untersten vollständig erschöpft und durch ein siphonartiges Rohr immer in gewisser Höhe zurückgehalten, zum Abfluß gelangt.

Dieser unterste Trog hat lediglich den Zweck, durch Kochen der Flüssigkeit unter Einführung von Dampf sie von dem im vorhergehenden Gefäße angewandten Chlorüberschuß zu befreien; dieser wird nebst Wasserdampf durch ein dem Deckel aufsitzendes Rohr dem nächst höheren, eigentlichen Entbromungsgefäße zugeleitet und tritt dort unter die Oberfläche der Flüssigkeit.

In gleicher Weise führen ähnlich disponirte Rohre die gasförmigen Producte immer in die Flüssigkeit des nächst höheren Gefäßes ein und erst das Abführungsrohr der obersten Kufe steht mit einer Kühlschlange zur Condensation des Broms in Verbindung.

Außer den Dämpfen des Kochgefäßes empfängt das darüber liegende Entbromungsgefäß das gesammte Chlor nebst directem Dampf, so daß also das Brom vollständig, dazu auch etwas Chlorbrom und überschüssiges Chlor ausgetrieben wird und die beiden darüber liegenden Waschgefäße nach einander durchstreicht.

Hier begegnet es aber einem Ueberschuß frischer Endlauge, deren Gehalt an Brommagnesium das Chlorbrom zersetzt und das gesammte Chlor gegen freigegebenes Brom eintauscht, welches letztere demnach in wesentlich reinerer Form weiter entweicht.

Dieser an sich sehr vollkommene Apparat hatte den einzigen Uebelstand, eine größere Anzahl Gefäße, Leitungs- und Verbindungsrohre zu beanspruchen, die bei der theilweise hohen Temperatur und dem schlechten Widerstandsvermögen

der meisten Substanzen gegenüber dem Brom, auf die Dauer nur schwierig dicht zu erhalten gewesen wären.

Fast zu gleicher Zeit kamen daher G. Borsche und H. Böckel auf die Idee, die getrennte Chlorentwickelung zwar beizubehalten, dagegen aber den gesammten weiteren Vorgang in einem thurmartigen Gefäße nach Art der Salzsäure-Condensationsthürme oder des Gloverthurmes zu vereinigen.

R. Müller und H. Böckel (D. R.-P. Nr. 7743, Wagner's Jahresb. 1880, 328) geben in ihrer Zeichnung dem Apparate bei geringerer Höhe ganz ähnliche Dispositionen, wie die Fig. 119 dieselben zeigt. Der aus Sandstein, Thon oder Holz hergestellte Thurm soll mit Coaks oder Steinen so ausgefüllt werden, daß nur unten und oben ein freier Raum bleibt. Ein Vertheilungsrohr soll nun von oben her die entsprechend vorgewärmte Endlauge einführen, welche über die Füllung herabrieselnd mit einem von unten zugeleiteten Strome gewaschenen Chlors in innige Berührung tritt. Das hierdurch frei gewordene Brom entweicht dampfförmig am oberen Ende und wird in einer Kühlschlange condensirt; die am Grunde sich sammelnde Flüssigkeit wird dagegen durch dort eingelassenen Dampf noch erschöpft, bevor sie durch ein siphonartiges Rohr zum Abfluß gelangt.

G. Borsche (D. R.-P. Nr. 9353, Dingl. pol. J. **235**, 53 u. **237**, 233) schien einem cylindrischen Gefäße den Vorzug zu geben, welches im Verhältniß zum Durchmesser ziemlich hoch sein sollte. Die Vertheilung der Flüssigkeit wollte er durch einen Brausekopf unter Form eines Regens oder durch Herabfließen über eine Anzahl wechselsweise nach hüben oder drüben mit Fall versehener und über einander weggreifender Sandsteinplatten bewirken, falls eine Füllung mit Coaks, Thonkugeln oder Thonplatten den Abzug zu sehr behindern oder jene oberflächlichere Berührung mit dem Chlor bereits genügen sollte.

Das letztere schien jedoch nicht der Fall gewesen zu sein, da die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, auf welche jenes Patent überging, bei der Ausführung in der früher Frank'schen Fabrik sich eines im Querschnitt quadratischen, mit Coaks erfüllten, 6 m hohen Thurmes aus Sandsteinplatten bedienten und weiterhin auch noch eine wirksamere Vertheilung des Chlors und der zufließenden Endlauge (D. R.-P. Nr. 19 780) ins Werk setzten.

Bei der großen Production dieses Werkes, welches etwa die Hälfte der gesammten Bromproduction in Anspruch nimmt, ist ein derartiger Apparat am ehesten am Platze und seit 1880 ist derselbe daher auch unter der speciellen Leitung von Küsel zur vollen Zufriedenheit in Thätigkeit gewesen.

Die Ausbeute an Brom ist hierbei auf 0,25 Proc. der Endlauge gestiegen, also ungefähr auf den wirklichen, mittleren Gehalt der Lauge; auch ist eine namhafte Ersparniß an Arbeitslöhnen, Heizmaterial und sonstigen Unkosten für Braunstein und Säure eingetreten. Die wegfließende Lauge ist von Chlor fast frei, so daß die Nachbarschaft dadurch nicht belästigt wird.

Reinigung des Broms.

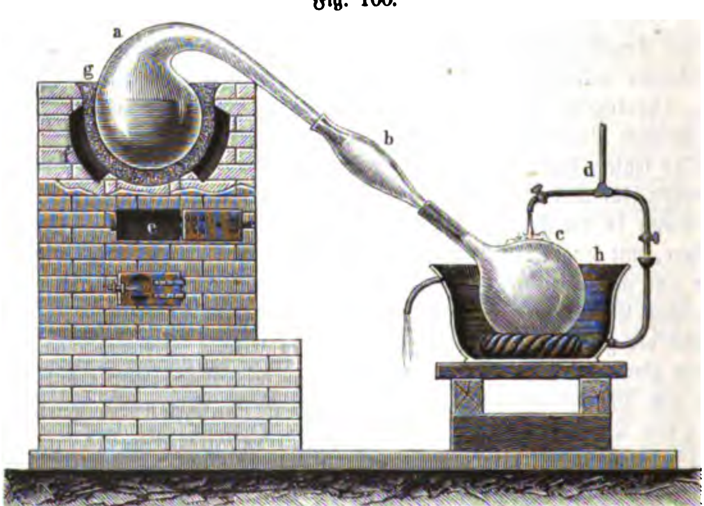
Das rohe Brom enthält noch ein wenig Chlorbrom, häufig auch etwas Bromblei und wenn Theer damit in Berührung kam, außerdem noch geringe Antheile von Kohlenstoffverbindungen. Letztere von viel höherem Siedepunkt als das Brom, hinterbleiben nebst dem Bromblei als Destillationsrückstand; das Chlorbrom kann durch Schütteln mit einer Lösung von Bromeisen oder Bromkalium daraus entfernt werden, wobei Chlor gegen Brom ausgetauscht wird.

Um bei der Reinigung durch Destillation das Wasser zurückzuhalten, fügte man früher festes Chlorcalcium zu oder schüttelte vor der Destillation das Brom mit diesem.

Bei der mit dem Brom verglichen viel größeren Löslichkeit des Chlorbroms in Wasser, sowie seiner höheren Flüchtigkeit, geschieht in der Praxis die Trennung desselben bei der Destillation durch Wechsel der Vorlage nach dem Abdunsten und Uebergange einer ersten wässerigen Partie.

Die Rectification wird in Glasretorten von circa 15 kg Brominhalt, ohne oder mit Tubulus und eingeschliffenem Glaskork, vorgenommen, welche des Springens halber je in eine getrennte Sandcapelle eingesetzt sind. Fig. 100

Fig. 100.



zeigt im Maßstabe von 2 cm = 1 m den Rectificationsapparat, der in gut gekühltem Glase hergestellt sein muß und dessen einzelne Theile durch Thonkitt dicht lutirt werden.

Die Retorte *a* sitzt im Sandbade *g*, welches durch die Feuerung *e* und die seitlichen Züge *f* geheizt wird. Durch den Vorstoß bereits vorgekühlt, rinnt das Brom von dessen Wandungen herab in die auf einem Strohkranze sitzende Vor-

lage *c*, welche von der Wasserleitung *d* her in doppelter Weise gekühlt wird; einmal, indem kaltes Wasser von oben her auf dieselbe träufelt, dann aber, indem solches von unten her in die Kühlwanne *h* eintritt und oben wieder zum Abfluß kommt.

Nach Payen (Précis de Chimie industrielle) wird in Frankreich auch hierbei etwas Schwefelsäure von 64° B. in die Vorlage gegeben, damit dieselbe eine schützende Decke über dem condensirten Brom bilde.

Die Destillation wird bei sehr gelindem Feuer geführt, sie nimmt daher ungefähr 24 Stunden in Anspruch; auch ist es wichtig, daß jeder kalte Luftzug fern gehalten werde, weil durch diesen das immerhin nicht ganz zu vermeidende Springen einer Retorte sehr begünstigt wird; bei guter Obacht hält eine Retorte circa 500 kg Brom aus.

Um die Erwärmung noch leichter reguliren zu können, ist später von Borsche (Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall) Dampfheizung angewendet worden. Hierzu sitzt die Sandcapelle in einem Gefäße von gleicher Form, mit dem sie durch den oberen Rand dicht verbunden ist, zwischen beide in Gußeisen wird der Dampf durch ein Rohr von 1 cm lichter Weite zugeleitet und durch ein ähnliches Rohr am Boden das condensirte Wasser wieder abgeführt.

Das Zerspringen der Retorten ist hierdurch sehr beschränkt worden; gleichwohl ist in diesem Raume der Geruch nach Brom auffälliger, der Arbeiter hat denselben aber nur von Zeit zu Zeit zu betreten, um sich vom ruhigen Gange der eingeleiteten Operationen zu überzeugen.

Die einmal an die Arbeit gewöhnten Leute bedienen sich meist gar nicht der gebotenen Schutzvorrichtungen, sondern begnügen sich beim Ueberfüllen des Broms oder beim Springen einer Retorte, ein feuchtes Tuch vor Nase und Mund zu binden.

Die Bromdämpfe üben nach Dr. Röhreke in Staßfurt einen schädlichen Einfluß auf die Schleimhaut des Athmungsapparates aus, indem sie einen profusen Katarrh mit starker Schleimabsonderung hervorrufen, der bei fortdauernder Einwirkung der Bromdämpfe zu Blutungen und zum Tode führen kann; am raschesten treten diese Nachtheile bei Schnapstrinkern auf, bei denen ein gewisser Grad der Röthung und Entzündung der Rachenschleimhaut immer bereits vorhanden ist.

Derartige Leute, ebenso wie solche, die durch auffällig starken oder schwachen Hals eine erbliche Neigung zu Asthma oder katarrhalischen Affectionen bekunden, dürfen für diese Thätigkeit nicht verwandt werden, da der einmal Erkrankte nur durch völliges Fernhalten aus dieser Atmosphäre Heilung finden kann.

Frank empfiehlt, auf langjährige Erfahrung gestützt, den mit Brom beschäftigten Arbeitern reichlichen Genuß fetter und schleimiger Speisen, Butter, Speck, sowie im Allgemeinen eine kräftige Nahrung.

Auch vor Verwundungen haben sich gerade diese Arbeiter zu hüten, weil durch den corrodirenden Einfluß des Broms die Heilung sehr erschwert wird.

Das gewonnene Brom wird in starken weißen Glasflaschen von 1 Liter Inhalt versandt, welche 3 kg Brom fassen und das Stück 35 Pf. kosten.

Die gut schließenden Glaskorke werden mit einem Ringe von Schellack umgossen, dann in Thonkitt eingehüllt und mit genäßtem Pergamentpapier überbunden; je vier bis sechs derartige oder auch nur $2^1/_2$ kg haltende Flaschen kommen mit Papier umhüllt in eine Kiste, deren Zwischenräume dicht mit Sägemehl, Asche oder Kieselguhr ausgefüllt werden. Da der Preis des Broms fast immer inclusive Flasche gestellt ist, werden dieselben nur zu $^1/_3$ zurückgesandt, können aber unendlich lange dienen, weil das Glas vom Brom nicht angegriffen wird.

Aus einer kleineren Fabrik stammend, welche mit dem gewöhnlichen Apparat arbeitete und Schwefelsäure von 50° B. verwandte, erhielt ich nachfolgende detaillirte Aufstellung über die Herstellung und den Selbstkostenpreis von 1 kg versandten Broms:

Schwefelsäure 50° B. 10,8 kg à 44 Pf. . . .	=	0,475 Mk.
Braunstein 1,04 kg à 16 Pf.	=	0,166 „
Braunkohlen 1,15 hl à 40 Pf.	=	0,460 „
Löhne		0,193 „
Emballage		0,208 „
Reparaturen		0,091 „
Zinsen und Amortisation		0,100 „
	In Summa	1,693 Mk.

Der Dampfverbrauch, der schwierig getrennt anzugeben ist, scheint hier sehr hoch angenommen zu sein; dagegen war der Verbrauch an Schwefelsäure und Braunstein in einer anderen Fabrik etwas höher, entsprechend höher aber auch die Ausbeute, was die allgemeinen Unkosten herabdrückte.

Der Verkaufspreis des durch Freiheit von Jod ausgezeichneten Staßfurter Broms hielt sich in den letzten Jahren auf 2,5 Mk. per Kilogramm; im Jahre 1885 konnte derselbe bei lebhaft gesteigerter Nachfrage auf 2,6 bis 2,8 Mk. erhoben werden. (1 kg Jod von gleicher Reinheit kostet etwa 30 Mk.)

Verwendung des Broms. Bis 1866 war die Photographie mit die Hauptconsumentin des Broms als Bromkalium, Bromcadmium u. s. w., nur Chlorbrom war einmal gegen Krebsgeschwüre empfohlen worden; von da ab spielte das Bromkalium, als dessen Rohmaterial allerdings meist das Bromeisen benutzt wird, mit seiner hohen nervenberuhigenden Wirkung eine immer wichtigere Rolle und absorbirt auch heute einen nicht unbedeutenden Bruchtheil der Bromproduction. In kleinen Mengen werden auch Bromnatrium, Bromammonium und andere Bromverbindungen abgesetzt.

Der stärkste Antheil an dem Mehreonsum reinen Broms fällt in der neueren Zeit der als Eosin (Morgenroth) bekannten Theerfarbe zu, welche ein bromhaltiges Resorcinderivat (Tetrabromfluoresceïn, $C_{20}H_8Br_4O_5$) ist.

Auch das Chiningrün läßt sich mit Bromlösung aus Chinin mit großer Schönheit darstellen; dagegen hat sich in vielen anderen Fällen, wo man hoffte, in der Theerfarbenindustrie das im Preise viel höhere Jod durch das Brom zu ersetzen, seine Anwendung nicht bewährt, weil es hier meist eine geringere

Reactionsfähigkeit als jenes bethätigt und die mittelst desselben dargestellten Farben meist weniger Glanz und Feuer besitzen. Nach D. R.-P. Nr. 26 642 sollen sämmtliche durch Einwirkung von Diazoverbindungen auf Phenole und Amine oder deren Sulfosäuren entstehenden Azofarbstoffe leicht bromirt werden; auch Bromeisen wurde von Schenfelen zur Uebertragung des Broms auf aromatische Verbindungen empfohlen (Liebig's Ann. Chem. 1885, **231**, 152).

Dank seiner bequemeren Anwendung und häufig auch energischeren Wirkung hat es in den wissenschaftlichen Laboratorien dem Chlor vielfach den Platz streitig gemacht, während die Großindustrie des geringeren Preises halber diesem natürlich treu geblieben ist. Namentlich bilden die Verbindungen des Broms mit dem Phosphor den Ausgangspunkt für die Darstellung complicirterer Verbindungen; Balard hatte bereits gezeigt, daß Phosphorbromid durch Wasser in Phosphorsäure und flüchtigen Bromwasserstoff zerlegt wird, also ein Material für die Darstellung beider abgiebt. Eine geringe Menge Brom der Salpetersäure zugefügt, verstärkt deren Einwirkung auf Phosphor in hohem Grade.

Bei der Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure für Fuchsin zeigt die braune Färbung überschüssigen Broms sehr scharf das Ende der Reaction an.

Zahlreich sind seine Anwendungen in der Mineralanalyse, für die es zuerst durch Waage (1871), dann aber vielfach durch E. Reichardt, auch Berthier, Nicklès, Kämmerer und Andere empfohlen wurde (Arch. d. Pharm. V, 1. Heft); so zum bequemen Aufschließen der Metallsulfide, zur Analyse des Scheidemünzmetalls, der Zinnfolie, Phosphorbronze, zur Trennung von Nickel und Kobalt statt des unterchlorigsauren Natrons (Reichardt) oder statt des Chlors in alkalischer Lösung beider Cyanmetalle (Vulpius).

Mangan wird bei Ueberschuß des Broms theilweise zu Uebermangansäure oxydirt, was durch Erwärmen mit Alkohol zu verhüten ist (Kämmerer). Chromeisenstein wird durch Bromwasser und überschüssiges Brom im verschlossenen Glasrohre bei 170 bis 180° innerhalb drei Tagen unter Abscheidung von Eisenoxyd vollkommen zersetzt.

In der Industrie ist es noch empfohlen zum Reinigen des Platins, auf welches Brom weder in Wasser noch in Salzsäure gelöst, eine Wirkung ausübt, während es Gold mit Leichtigkeit löst und beim Erhitzen des Goldbromids wieder abgiebt (Waage); zur Trennung des Silbers vom Golde durch Leiten von Bromdampf über die geschmolzene Metalllegirung nach Analogie des Miller'schen Verfahrens (Wagner's Jahresb. 1872, 148); zur Goldextraction aus Kies und Arsenabbränden; zum Amalgamationsverfahren für an Schwefel, Antimon oder Arsen gebundenes Silber; zur Gewinnung des Quecksilbers aus Zinnober, von dem zuerst Reich gezeigt hat, daß er in Bromwasser leicht löslich ist (das entstandene $HgBr_2$ würde durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung gefällt beim Verhütten eine bessere Ausbeute ergeben, als die jetzige Verarbeitung in Flammöfen oder Schachtöfen); zum Nüanciren von Goldwaaren und Schwärzen von Silber und Legirungen desselben; zum Moiriren des Weißblechs; zum Aetzen von Kupfer und Stahl, sowie zum Brüniren des letzteren (Arch. Pharm. II, 1. Heft).

Zur Umwandlung von 100 Thln. Ferrocyankalium in Ferridcyankalium genügen nach Reichardt (1869) 20 Thle. Brom; der Vorgang ist glatter wie

beim Chlor und die Mutterlauge enthält unreines Bromkalium. Zur Bereitung des Berliner Blaus empfahl Wagner es als Oxydationsmittel; nach Dorvault's Methode für Jodkalium ließe sich Berliner Blau auch aus Ferrocyankalium und Eisenbromid neben Bromkalium gewinnen.

Zur Ueberführung des Kaliummanganats in Permanganat nach Städeler.

In Paris wird es für gewisse Zwecke dem Chlor für die Bereitung des Eau de Javelle vorgezogen. Als Bromcalcium oder das in Form und Zusammensetzung dem Chlormagnesium analoge Brommagnesium, wird es auch zu Bädern angewandt und gegen Diphtherie ist Einpinseln oder Inhaliren einer wässerigen Lösung (1 : 200) von gleichen Theilen Brom und Bromkalium empfohlen.

Als Miasmen zerstörendes Mittel wurde es zuerst von Löwig vorgeschlagen und an Stelle des Chlorkalks im nordamerikanischen und deutsch-französischen Kriege viel angewandt.

Nach Wernich's Versuchen (Centralbl. f. d. med. Wiss. 1882, Nr. 11) genügen 4 g Brom, um einen Cubikmeter Rauminhalt vollkommen zu desinficiren.

Um das Brom hierbei handlicher und bequemer dosirbar und den Transport ungefährlicher zu machen, imprägnirt Frank (D. R.-P. Nr. 21 644) Stäbchen von Kieselguhr mittelst desselben, welche reichlich 75 Proc. ihres Gewichtes an Brom aufnehmen; von der Art solidificirtem Brom sollen nach ihm 5 g pro Cubikmeter des zu desinficirenden Raumes möglichst hoch auf einem Teller oder im geöffneten Glase aufgestellt und dieser vier Stunden lang unter Verstopfen der Schlüssellöcher und etwaiger Fugen geschlossen bleiben. Da Metallgegenstände von Brom heftig angegriffen werden, sollen sie, soweit sie nicht entfernt werden können, mit Vaselin (besser wohl mit spirituösem Kopallack) überstrichen werden. Petroleum, Ligroin, Benzin ziehen nach Frank das Brom an, sie können daher zum Entfernen nach dem Lüften hinterbliebenen Broms oder zum Schutze einzelner Gegenstände, durch Hinstellen auf Tellern oder Aufhängen damit befeuchteter Tücher, Verwendung finden.

Um die mit Brom geschwängerte Luft, welche schwerer als gewöhnliche Luft ist, zum Inhaliren benutzen oder in Sielschächte, Closetrohre u. s. w. einleiten zu können, hat Frank mehrere Arten Gläser mit Abzugsröhren hergestellt, durch welche hindurch ein Luftstrom über solidificirtes Brom streicht. Siehe hierzu Dingl. pol. J. **247**, 514, **249**, 167 und **252**, 208.

Die Herstellung des solidificirten Broms geschieht bei Wüstenhagen in Hecklingen, indem der mit Hülfe einer organischen Substanz, wie Melasse, Zuckerkalk u. s. w. plastisch gemachte Kieselguhr durch eine Thonpresse zu Stengeln von 7 und 14 mm Durchmesser geformt und nach dem Trocknen soweit geglüht wird, daß die Stangen Zusammenhalt bekommen, ohne aber ihre Porosität zu verlieren.

Der Brennofen, den Wüstenhagen selbst hierzu construirt hat, stellt einen 7 m langen Canal von geringem Querschnitt dar, der an beiden Enden durch doppelte eiserne Thüren zugängig ist und von der Feuerluft einer seitlich angebrachten Feuerung durchströmt wird.

Eine Reihe kleiner eiserner Wagengestelle trägt die Kieselstäbchen und beim Herausziehen eines Wagens am vorderen Ende wird am hinteren Ende ein frisch

beladener eingeschoben, wobei man durch die Zeitdauer des Aufenthaltes den Grad des Brennens genau reguliren kann. Die grauweißen Kieselstäbchen werden in Stücken von entsprechender Länge in Gläser mit weiten Mündungen und gut schließenden Glaskorken gethan und diese mit Brom voll gehalten, bis die poröse Masse vollkommen damit gesättigt ist. Der Bromüberschuß wird hierauf wieder abgegossen, doch bleibt das Glas mit Brombampf erfüllt. Mit dem Verschließen und Etiquettiren macht dies nöthig, jedes Glas 15 mal in die Hand zu nehmen und diese Arbeit, der Verlust an Brom, der nicht unbedeutende Abgang bei der Herstellung der Stäbchen, die Patentgebühr und der ohne Zwischenhändler nicht mögliche Kleinvertrieb erhöhen den Preis des Broms in dieser Form auf das Drei- bis Vierfache. Einen Ausgleich bietet die für flüssiges Brom schwierige Dosirung, die der Sicherheit halber meist wohl zur Anwendung einer unnöthig großen Menge führen wird; auch stellen sich größere Packungen, wie Hospitäler dieselben brauchen können, billiger. So wird bei 1, 2 oder 4 kg das Product mit 5 Mk. per Kilogramm, das Glas aber mit 0,90 Mk., 1,25 oder 2 Mk. in Rechnung gebracht. Auf 1 kg kommen gewöhnlich 50 Stangen à 20 g, von denen also jede 15 g Brom enthält; vier Gläser jedes mit 1/4 kg kosten mit Kiste 7,75 Mk. (Siehe auch D. Med.-Ztg. 1884, 58.)

Gewinnung des Bromeisens.

Krystallisirtes Eisenbromür = $FeBr_2 + 6H_2O$.

				Wasserfrei:			
Fe	56 = 17,29	Proc.					
2 Br	160 = 49,38	„	Fe	56 = 25,93	Proc.		
$6H_2O$	108 = 33,33	„	2 Br	160 = 74,07	„		
Mol.-Gew.	324 100,00	Proc.		216 100,00	Proc.		

Eisenbromid			Eisenbromürbromid		
2 Fe	112 = 19	Proc.	3 Fe	168 = 20,8	Proc.
6 Br	480 = 81	„	8 Br	640 = 79,2	„
	592 100	Proc.		808 100,0	Proc.

Das sechsfach gewässerte Eisenbromür krystallisirt in rhombischen Tafeln, deren Lösung sich an der Luft unter Abscheidung von Eisenoxybromid bräunt und erwärmt weiteres Brom unter Bildung von Eisenbromürbromid oder Eisenbromid aufnimmt. (Siehe Liebig's Ann. Chem. 1885, **231**, 155.)

Auch das Staßfurter Bromeisen ist ein derart hergestelltes Bromürbromid, welches bei einem Bromgehalt von 65 bis 70 Proc. etwa 0,2 bis 0,4 Proc. Chlor als Eisenchlorid, dazu circa 17 Proc. Eisen und 12 bis 15 Proc. Wasser enthält.

Es wurde bereits gesagt, daß durch Einleiten der nicht condensirten Bromdämpfe in mit Wasser durchfeuchtete Eisendrehspäne nebenher eine Lösung von Eisenbromür gewonnen wird.

Bei gutem Kühlen des Broms enthält dieses Product nur wenig Chlor; läßt man aber, wie Frank a. a. O. sagt, gegen Ende der Bromdestillation den

Inhalt der Woulff'schen Flasche absichtlich sich erwärmen, oder Salzsäure bis zum Eisen gelangen, so ist das Präparat des hohen nicht zu entfernenden Chlorgehaltes wegen für die Gewinnung von Bromeisen direct nicht verwendbar.

Falls Bromeisen besonders hergestellt werden soll, wie es bei Wüstenhagen der Fall ist, dessen halbe Bromproduction als solches Absatz findet, leitet man unter guter Abkühlung nur die erste chlorfreie Partie des Broms direct in die Eisenspäne, wobei man sich gewöhnlich eines gußeisernen Gefäßes oder eines Steintopfes von etwa 15 bis 20 Liter Inhalt bedient; das weitere, weniger reine Brom wird dann erst als solches in der Woulff'schen Flasche condensirt.

Sobald man kein ungelöstes metallisches Eisen mehr fühlt, wird die Eisenbromürlösung durch ein Leinentuch oder durch ein Filter aus mit Salzsäure gewaschenem Kies und Sand von schwammig abgeschiedenen Unreinlichkeiten (namentlich Kohle) getrennt, wobei das zum Nachwaschen nöthige Wasser zum Durchfeuchten frischer Eisenfeile verwandt wird.

Nachdem genügende Eisenbromürlösung vorhanden ist, wird dieselbe in einem gußeisernen Kessel erwärmt und ihr, dem Gehalte entsprechend, weiteres Brom zugesetzt. Um den verlangten hohen Bromgehalt zu erreichen, ist es nöthig, daß dieses Brom frei von Chlor sei, doch kann man in diesem Falle die Destillation umgehen, wenn man das Rohbrom mit einer bereits zu stark chlorhaltigen Eisenbromürlösung kalt durchschüttelt, wobei sämmtliches Chlor zum Eisen übergeht, so lange noch eine Spur Brom an Eisen gebunden vorhanden ist.

Die braunrothe Lösung von Eisenbromürbromid wird nun in einem Verdampfkessel bis zur schwach breiigen Consistenz eingedunstet und dann in flache Kästen von Eisenblech ausgegossen. Hierin erstarrt das Product zu einer braunschwarzen krystallinischen Masse, welche ausgestochen und in Fässer von kleinen Dimensionen fest eingestampft wird.

Die Production an Bromeisen dürfte gegenwärtig etwa 120 000 kg betragen, wovon der größte Theil zur Herstellung des Bromkaliums dient.

Der Preis des Bromeisens wird nach seinem Gehalt an Brom berechnet, welches zum laufenden Brompreise nebst einem Minimalzuschlag von 10 Pf. pro Kilogramm des im Producte enthaltenen Broms in Anrechnung kommt.

Gewinnung des Bromkaliums. KBr.

1 Atom	K . . .	39,14 =	32,85 Proc.
1 „	Br . .	80,00 =	67,15 „
Mol.-Gew.	.	119,14	100,00 Proc.

Dasselbe krystallisirt in farblosen, durchscheinenden und lebhaft glänzenden Würfeln, die auch säulen- oder tafelförmig verzogen und an der Luft beständig sind.

Spec. Gew. des KBr 2,415 bis 2,690; des Kaliumbromats $KBrO_3$ 3,24.

Beim Erhitzen decrepitirt es heftig, schmilzt aber dann ohne Zersetzung.

Den Schmelzpunkt fand Carnelley 1876 zu 703° ± 2°, später zu 699° ± 2°, den Erstarrungspunkt zu 685° ± 3,5°.

Sein Geschmack ist stechend salzig, schärfer als Kochsalz, daneben aber kühlend.

In Wasser löst es sich unter Temperaturerniedrigung und der Gefrierpunkt einer Lösung von KBr in 100 Thln. Wasser wird für je 1 g des Salzes um 0,292° C. erniedrigt. Siedepunkt der gesättigten Lösung 112°.

Nach Kremers (Pogg. Ann. 97, 1 und 5):

Bei	Lösen 100 Thle. Wasser	1 Thl. KBr hat nöthig Wasser	Proc.-Gehalt der Lösung	Vergleich mit der Löslichkeit des KCl, diese = 1 gesetzt
0° C.	53,48 Thle.	1,87 Thle.	34,84	1,88
20° "	64,60 "	1,55 "	39,35	1,86
40° "	74,62 "	1,34 "	42,74	1,86
60° "	84,74 "	1,18 "	45,87	1,86
80° "	93,46 "	1,07 "	48,31	1,83
100° "	102,02 "	0,98 "	50,50	1,81

Spec. Gew. der Lösungen bei 19,5° nach Kremers:

Proc.-Geh.	Spec. Gew.	Proc.-Geh.	Spec. Gew.	Proc.-Geh.	Spec. Gew.
5	1,037	20	1,159	35	1,309
10	1,075	25	1,207	40	1,366
15	1,116	30	1,256	45	1,430

Bei gewöhnlicher Temperatur löst sich nach Hager 1 Thl. Bromkalium in 180 Thln. 90 procentigen Alkohols.

Die Bromwasserstoffsäure, welche Kaliumsulfat theilweise zerlegt (siehe S. 349), läßt sich nicht, wie die Chlorwasserstoffsäure, durch Destillation der Alkalibromide mit Schwefelsäure gewinnen, da hierbei nebenher schweflige Säure frei wird; nach Bruylants (Ber. chem. Ges. 12, 2059) wird dieselbe am einfachsten durch Destillation von Brom mit Copaivaöl dargestellt, wobei dieses Oel etwa die dreifache Menge Brom in Bromwasserstoff überzuführen vermag. 1 Thl. Terpentinöl in Alkohol gelöst entfärbt 2,35 Thle. Brom.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Bromwasser erhält man eine dünne Säure, die sich durch allmäliges Abdunsten auf ein specifisches Gewicht von 1,29 bringen läßt.

Wie bereits gesagt, wird eine Lösung von Brom in Phosphorbromür durch Wasser in Bromwasserstoffsäure und Phosphorsäure zerlegt; erstere kann durch Destillation fast vollständig von der nicht flüchtigen Phosphorsäure getrennt werden.

Handelt es sich um Darstellung von Bromiden, so werden nach Liebig die Phosphorsäure und Bromwasserstoffsäure in Barymverbindungen übergeführt, von denen das Phosphat unlöslich ist, während das Barymbromid durch Kaliumsulfat in Kaliumbromid umgewandelt werden kann.

Boedecker verwendet nach Faust (Arch. Pharm. **181**, 216, Wagner's Jahresb. 1867, 196) das Zwischenglied des aus 240 Thln. Brom und 20 Thln. Schwefel bereiteten Bromschwefels zur Herstellung der Bromide, indem er diesen durch Kalkmilch oder eine Lösung von Aetzbaryt zerlegt. Es entstehen die Sulfate des Calciums oder Baryums neben deren Bromiden, welche wiederum durch Alkalicarbonat oder Sulfat in Alkalibromid umgewandelt werden können; zur Trennung des Calciumsulfates ist Mithülfe von Alkohol nöthig.

Nach Casthélaz (Monit. scientif. 1870, 65) kann man sich auch der Ammoniakflüssigkeit bedienen, um das Brom als Bromid zu lösen und nach Zufügen einer äquivalenten Menge Natronhydrat oder Natriumcarbonat und Abdestilliren des Ammoniaks Bromnatrium gewinnen.

Henner und v. Hohenhausen wollen (Dingl. pol. J. **173**, 360) Brom direct mit Kalkhydrat oder Barythydrat in Lösung zusammenbringen, das mitentstandene Bromat durch Krystallisation unter Beigabe von Alkohol abscheiden und durch Erhitzen mit Kohle in Bromid umwandeln.

C. Wendler (Wagner's Jahresb. 1863, 291) schlägt vor, diese Bromide durch Einwirkung von Brom auf die schwefligsauren Salze darzustellen.

Nach Langbein (Dingl. pol. J. **213**, 354) soll Kupferbromür in Wasser suspendirt und durch Schwefelwasserstoff zerlegt, dessen Ueberschuß aber durch eine Lösung von Brom in Bromkalium beseitigt werden; das durch Sättigen mit Kaliumbicarbonat erhaltene Bromid ist sulfathaltig.

Außer diesen neuerer Zeit aufgetauchten Vorschlägen sind die früher empfohlenen oder angewandten Methoden zur Gewinnung des Jodkaliums hier anzuführen, weil die Fabrikation des letzteren das Vorbild für die erst später zur Wichtigkeit gelangte Gewinnung des Bromkaliums abgab. Kritische Uebersichten derselben wurden von Dorvault (Monographie des Jods, gekrönte Preisschrift, übersetzt von Hartmann, Leipzig 1852) und Mohr (Comment. z. Preuß. Pharmacopöe 1854, II, 46) gegeben.

Von diesen Verfahren sei zuerst das früher von Mohr empfohlene Thévenot'sche, das Jod mit Schwefelbaryum zusammenzubringen und das Baryumsalz durch Kaliumsulfat zu zersetzen, ferner die Zinkjodürmethode von Girault (siehe Eder, Arch. Pharm. **29**, 320 und **46**, 18) erwähnt.

Als Verfahren der Fabriken galt das Turner'sche, dem später auch Mohr den Vorzug vor den übrigen gab. Hiernach wird Jod in Aetzkalilauge von 30° B. gelöst, bis diese schwach gelblich gefärbt erscheint, worauf der geringe Jodüberschuß durch vorsichtigen Zusatz einer verdünnten Kalilauge gesättigt wurde.

Das Verlust veranlassende Spritzen der Masse beim Trocknen behufs Glühens suchte Berzelius durch getrenntes Trocknen des durch Krystallisation von Bromid trennbaren Bromats zu vermeiden.

Freundt erleichterte die Zersetzung des Bromats wesentlich durch Zusatz von Kohle beim Glühen, wobei statt des Sauerstoffs Kohlensäure entwich, was

jedoch bei Gehalt an Kaliumsulfat zu Zersetzung und Verunreinigung Veranlassung gab.

Mohr verlangte daher reines Kaliumcarbonat und reinen Kalk und ließ die nach der Kaustification (am besten bei 12° B.) klar abgeheberte Aetzlauge auch sofort mit Jod sättigen, damit sie während des Verdampfens nicht Kohlensäure aufnähme.

Das Krystallisiren der Lauge durch langsames Abdunsten geschah bei Schering, bei dem ich diese Fabrikation sah, in großen Porzellanschalen, die der Reihe nach in einem langen Sandbade so aufgestellt waren, daß die Mutterlaugen die vom Feuer entfernteste Stelle einnahmen. Um noch besser allen Staub, Zugluft und Erschütterungen von der Lauge fern zu halten, war jede der Schalen mit einer trichterförmigen Blechhaube mit kurzem Abzugsrohr überdeckt.

In dieser langsamen und doch billigen Krystallisation bestand das wesentlichste Geheimniß des durch Reinheit und Schönheit gleich ausgezeichneten Schering'schen Productes.

Das porzellanartige Aussehen gewisser Arten Jodkaliums gab man nach Geyger (Ber. über d. chem.-pharm. Thl. d. Ind.-Ausstell. zu London 1862, Speyer 1863) den Krystallen durch Trocknen auf gefirnißtem Eisenblech unter allmäligem Erheben der Temperatur auf 120 bis 130° C.

Abgesehen davon, daß im Kleinen die Trennung der Aetzlauge vom Kalkniederschlage eine lästige Arbeit ist, war für Bromkalium diese Methode nicht am Platze, weil das Decrepitiren beim Trocknen hier mit einer solchen Heftigkeit auftritt, daß dadurch empfindliche Verluste entstehen. Daß Frank bei seinen Versuchen über diese Fabrikation gerade jene Methode wählte und die Herstellung des Bromkaliums mit der Rohgewinnung des Broms in eine Operation vereinigen wollte, wurde zur Ursache, daß diese Industrie in die Hände einiger feinere Producte für die Pharmacie, Photographie u. s. w. darstellender Firmen, an deren Spitze hier wiederum die Schering'sche Fabrik war, überging und mit dem Consum aus kleinen Anfängen heranwachsend, die heutige Bedeutung erreichte.

Das Angebot eines relativ reinen und billigen Bromeisens führte naturgemäß auf dieses verwendende Methoden. Hier sollte nach Baup und Caillot eine Lösung von Eisenjodür, die 100 Thle. Jod enthielt, durch 80 Thle. Kaliumcarbonat zersetzt und der erst durch längeres Kochen verdichtete Eisenniederschlag durch Filtriren getrennt und ausgewaschen werden.

Die Preußische Pharmacopöe (6. Aufl.) ließ dem Eisenjodür noch $^1/_3$ des angewandten Jods zusetzen und heiß mit überschüssiger Potaschelösung fällen, um so das dichtere Eisenoxydoxydul als Niederschlag zu erhalten, das Eisen vollständiger auszufällen und möglichst wenig Jod bei demselben zu hinterlassen. Das Filtrat wurde dann mit Jodwasserstoffsäure, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Jod in Jodkalium gewonnen, nachgesättigt.

Frederking, der den weiteren Jodzusatz zuerst vorgeschlagen hatte (Arch. Pharm. N. Reihe **40**, 4), ließ das Jodeisen nicht vollständig fällen und alles

zur Trockne verdampfen, bevor er durch Lösen und Filtriren den Niederschlag trennte.

Pypers (Dingl. pol. J. **103**, 465) digerirte 100 Thle. Jod mit 30 Thln. Eisen, 75 Thln. Kaliumcarbonat und 120 Thln. Wasser, verdampfte darauf zur Trockne und glühte, wobei ein besser sich waschender Niederschlag erhalten wurde.

Criquélion-Huraut verminderten die Menge des Eisens durch sofortige weitere Ueberführung in Jodcalcium; 100 Thle. Jod, 15 Thle. Eisenfeile und 25 Thle. Aetzkalk wurden mit so viel Wasser gemengt, daß eine halb flüssige Masse entstand, welche vorsichtig erhitzt wurde, bis die Reaction vorüber war. Das in Lösung gegangene Jodcalcium sollte dann durch Kaliumcarbonat zersetzt werden.

Dorvault substituirte hier dem Kaliumcarbonat das billigere und reinere Kaliumsulfat und unterstützte die Trennung des Gypses durch Beihülfe von Alkohol, worin Jodkalium allerdings in viel höherem Grade löslich ist als Bromkalium.

Gripekoven (in Richardson's and Watt's Chemical Technologie, Vol. 1, III, 580, Liebig zugeschrieben) führt 12 Thle. Jod, 3 Thle. Eisen und 32 Thle. Wasser in Jodeisen über und setzt ohne zu filtriren eine Lösung von 6 Thln. Jod in 12 Thln. Kalilauge von 1,345 spec. Gew. (38° B.), hierauf aber noch 9 Thle. der nämlichen Kalilauge zu. Nach einigem Kochen wird filtrirt und Filtrat und Waschwasser zur staubigen Trockne verdunstet, wobei sich noch etwas in Lösung gebliebenes Ferrooxyd abscheidet. Dieses Verfahren, das ich 1860 prüfte, hat den Vortheil, das lästige Schäumen bei Anwendung von Kaliumcarbonat zu vermeiden und ergab mir nahezu die theoretische Ausbeute eines von Jodsäure freien, schönen Jodkaliums.

Zur Uebertragung dieser Methoden auf Bromkalium braucht man nur an Stelle von 100 Thln. Jod 63 Thle. Brom zu setzen. Die deutsche Bromkaliumgewinnung schließt sich am engsten an die zuerst von Frederking angegebene Modification an, da aber bei der Fällung eines derartigen Ferriferrosalzes durch Potasche zunächst Ferrioxyd und zuletzt reines Ferrooxyd ausfällt, verfährt man umgekehrt und trägt das Eisenbromürbromid nach und nach in die concentrirte kochende Potaschelösung ein, welche sich in einem gußeisernen Kessel befindet, der durch freies Feuer oder eingeleiteten Dampf geheizt wird.

Die relativen Mengen beider Substanzen werden vorher ihrem Reingehalte entsprechend abgewogen, indem 100 Thle. Bromeisen für die Grenzen seines Bromgehaltes von 65 oder 70 Proc. 56,2 oder 60,5 Thle. Kaliumcarbonat nöthig machen.

Gegen Ende des Eintragens der Eisenverbindung bedient man sich des Reagenzpapieres, um genau die Neutralität herbeizuführen oder nur eine sehr geringe alkalische Reaction übrig zu lassen.

Man läßt die Flüssigkeit längere Zeit kochen, um die Fällung des Eisens möglichst vollständig zu erreichen und den Niederschlag dichter zu machen, worauf dieselbe durch ein Filter von gut gewaschenen Kieselsteinen und Quarzsand

oder, was neuerdings häufiger ist, durch eine Filterpresse mit nachträglicher Aussüßung, siehe S. 165, von dem Eisenschlamm getrennt wird. Die hierbei gewonnene concentrirte Lauge wird am besten vollends zur Trockne verdampft, die dünneren Laugen und Waschwässer aber für eine nächste Operation an Stelle von Wasser verwendet.

Die Wiederlösung der hinterbliebenen Salzmasse in ihrem gleichen bis anderthalbfachen Gewicht Wasser ergiebt eine Salzlösung, die nach dem guten Absetzen geringer unlöslicher Theile sehr rein ist; der größte Theil des in der Potasche enthalten gewesenen Kaliumsulfats, welches aber auch durch vorheriges concentrirtes Lösen der Potasche abgeschieden werden kann, findet sich in diesem Niederschlage, der deshalb sorgfältig zu trennen ist. Dieses Vortheils geht man verlustig, wenn man, was sonst ja einfacher ist, die Salzlösung unter Umrühren mit dem Niederschlage zur staubigen Trockne bringt und darauf erst die Trennung durch Filtration oder Filterpresse vornimmt.

Die ablaufenden Laugen werden dann bis zu 20° B. der Verdampfung zugezogen, schwächere Laugen aber zum Aufgeben auf frisch gefüllte Filter verwendet oder die letzten Waschwässer auch wieder zum Lösen neuer Potasche benutzt.

Die Verdampfung kann bis zu 50° B. unter Kochen geschehen, weiterhin ist es zur Gewinnung harter Krystalle wichtig, daß sie, vor Staub und Erschütterungen geschützt, bei mäßiger Wärme vorgenommen werde.

Im Kleinen dienen hierzu in einem Sandbade stehende geräumige Schalen von Porzellan oder hart gebranntem Steingut, im Großen werden meist emaillirte Eisengefäße angewandt, für deren Anfertigung die Elsässer Werke de Dietrich & Cie. in Niederbronn bereits Anfang der sechziger Jahre eine hohe Vollkommenheit erreicht hatten; Eisen ist nur bei einer raschen, weiche Krystalle ergebenden Abscheidung des Salzes aus heiß gesättigter Lösung brauchbar, weil es bei längerer Berührung dem Product leicht einen Stich ins Gelbliche ertheilt.

Nach dem Ansatz einer größeren Menge der Krystalle hebert man die Lauge ab und läßt dieselben in einem irdenen Sammelgefäße mit eingelegtem Lochboden abtropfen; aus frischer Lauge sind die Krystalle für das gewöhnliche Handelsproduct hinreichend rein, aus Mutterlauge abgeschieden werden sie noch etwas abgespült.

In der Mutterlauge sammelt sich, wenn die Lauge alkalisch war, etwas Kaliumcarbonat, welches durch Nachsättigen mit Bromwasserstoffsäure zu beseitigen ist; Kaliumsulfat kann durch Fällung mit einer äquivalenten Menge Bariumbromid als Bariumsulfat entfernt werden, dagegen ist die Trennung des Kaliumchlorids bei seiner gleichen, nur 0,55 mal geringeren Löslichkeit schwierig, weshalb die Fabrikanten es durch Ankauf möglichst chlorfreier Rohmaterialien zu vermeiden suchen. Diedr. Bieber in Hamburg verwandte aus dem nämlichen Grunde ausschließlich das an Chlor noch freiere Brom, aus dem er selbst erst Bromeisen herstellte. Durch Eindampfen bis fast zur Trockne scheidet sich eine Salzmasse ab, der durch kaltes successives Abdecken mit geringen Mengen Wasser das meiste Kaliumbromid entzogen werden kann, doch geht auch viel Chlorkalium wieder in Lösung, weshalb es besser ist, derartige Mutterlauge auf Brom aufzuarbeiten. Das Trocknen des Bromkaliums wird des Decrepitirens

halber am besten bei 40 bis 50° ausgeführt, wobei man als Unterlage Steingutplatten oder mit Bernsteinlack überzogenes und allmälig bis zu einer ziemlich hohen Temperatur erhitztes Eisenblech benutzt.

Da die Deutsche Pharmacopöe im Bromkalium einen Gehalt von 2 Proc. Chlorkalium und 0,1 Proc. Potasche zuläßt, ist auch das gewöhnliche Handelsproduct, welches 1885 mit 3 bis 3,50 Mk. per Kilogramm im Großhandel verkauft wird, meist nicht reiner, doch liefern die Fabrikanten auf Wunsch auch ein chlorfreies Product.

Die jährliche Production an Bromkalium beträgt zur Zeit in Deutschland etwa 120 000 kg, wovon 65 000 kg auf die Chemische Fabrik auf Actien vormals E. Schering in Berlin entfallen, nach dieser ist wohl Heinr. Byk in Berlin am bedeutendsten, während Joh. Diedr. Bieber, Hamburg, seine jährliche Production des erhöhten Brompreises halber momentan von 15 000 kg auf 5000 kg eingeschränkt hat. E. de Haën, List vor Hannover und Andere führen amerikanisches Bromkalium, doch scheint die letztzeitige Verschiebung der Preise zu Ungunsten des Bromkaliums dessen Einfuhr beschränkt und dagegen einen Export deutschen Bromkaliums begünstigt zu haben.

Prüfung und Bestimmung der chlorhaltigen Bromproducte.

Für Bromkalium schreibt die Deutsche Pharmacopöe, 2. Aufl., vor, daß die Krystalle feuchtes rothes Lackmuspapier nicht sofort violett färben sollen, was nach Hager bei 0,1 Proc. Gehalt an Kaliumcarbonat der Fall ist, während bei 0,2 Proc. diese und bei 0,5 Proc. eine blaue Färbung sofort eintritt.

Bei Gehalt an Kaliumbromat färbt Salzsäure, Essigsäure oder verdünnte Schwefelsäure die Krystalle, oder deren concentrirte Lösung durch frei werdendes Brom gelb bis bräunlich; die Menge des Bromats ergiebt sich aus der Differenz einer doppelten Fällung durch Silberlösung, die einmal direct und einmal nach dem vorherigen Glühen mit wenig Kohle vorzunehmen ist.

Zusatz von Natriumcarbonat verhindert hierbei jeden Verlust an Brom. Nach Fleißner soll die Reduction des Bromats auch durch Kochen seiner Lösung mit Zinkstaub vollständig vor sich gehen (Ztschr. anal. Chem. **19**, 115).

Den zulässigen Gehalt von 2 Proc. Chlorkalium normirt die Pharmacopöe derart, daß 0,3 g des gut getrockneten Bromkaliums nicht mehr als 25,6 ccm Zehntel-Normalsilberlösung zur Fällung nöthig haben sollen; reines Bromkalium würde 25,18 ccm derselben brauchen.

Nur bei Gehalt an Jodkalium setzt Ferrichlorid in der Lösung des Bromkaliums auch Brom in Freiheit. Nach Holton soll Kaliumchromat und verdünnte Salpetersäure aus der Lösung eines Alkalijodids das Jod, nicht aber aus Alkalibromid das Brom frei machen.

Jodsilber kann aus dem Silberniederschlage durch Ammoniak getrennt werden, worin es allein unlöslich ist; Chlorsilber weniger genau durch Maceriren des ausgewaschenen Niederschlags während einiger Minuten mit seinem vierfachen Volumen einer kalten 10- bis 15 procentigen Lösung von Ammoniumsesquicarbonat, wobei Chlorsilber gelöst wird und durch vorsichtiges Uebersättigen des

Filtrates mit Salpetersäure (Hager) oder durch tropfenweisen Zusatz einer Bromkaliumlösung (L. L. de Koninck, Ztschr. anal. Ch. 24, 376), im letzteren Falle als Bromsilber, abgeschieden werden kann. Auch reines Bromkalium ergiebt in beiden Fällen eine geringe Trübung.

Wird nach Edw. Hart (Ztschr. anal. Ch. 24, 182) eine Ferrisulfatlösung durch Sättigen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefelsäure und Wasser mit frisch gefälltem und ausgewaschenem Eisenoxyd und Zufügen eines gleichen Volumens des Säuregemisches dargestellt, tropfenweise zu einer neutralisirten Lösung von Bromid, Jodid und Chlorid zugefügt und erhitzt, so entweicht nur Jod und kann durch ein mit dem Kölbchen verbundenes, in kaltem Wasser abgekühltes Kugelrohr mit wenig dünnem Stärkekleister auch in geringsten Mengen noch durch eine violette Färbung desselben nachgewiesen werden. Sobald nach Zusatz einiger weiterer Tropfen der Eisenlösung kein Jod mehr entweicht, setzt man einen Krystall von Kaliumpermanganat zu und legt das Kugelrohr mit einigen Tropfen Chloroform und etwas Wasser vor; die mehr oder weniger rothe Färbung des Chloroforms läßt einen Schluß auf die Menge des Bromids zu. Wenn auch dieses ausgetrieben, wird der geringe Ueberschuß unzersetzten Permanganats durch Kochen mit einigen Tropfen Alkohol reducirt und im Filtrate Chlor durch Silberlösung gefällt.

Silberniederschläge sind durch Schmelzen mit Natriumcarbonat geeignet zu machen, Bromat unter weiterem Beifügen von Kohle in Bromid überzuführen.

Die empfindlichste Reaction auf Chlor bietet nach Rose die Destillation von 1 Thl. Bromkalium mit 1,5 Thln. Kaliumbichromat und 3 Thln. Schwefelsäure unter Einleiten der Dämpfe in Ammoniak. Bei Chlorgehalt entsteht das bei 118° siedende Chromoxychlorid, $CrCl_2O_2$, dessen gelbrothe Dämpfe durch Ammoniak in Salmiak und chromsaures Ammoniak zerlegt werden.

Carl Roth (Ztschr. anal. Ch. 20, 418) verwendet die hierbei auftretende Färbung des Ammoniaks durch Vergleich mit Lösungen einfach-chromsauren Ammoniaks von bekanntem Gehalt zu einer colorimetrischen Bestimmung des Chlorgehaltes.

Die genaueste Bestimmung von Brom und Chlor besteht darin, von dem bei 100° getrockneten oder geschmolzenen Silberniederschlage nach dem Wiegen einen abgewogenen Theil am besten in einem Kugelrohre zum Schmelzen zu erhitzen und so lange getrocknetes Chlorgas darüber zu leiten, bis keine Gewichtsveränderung des Röhrchens mehr wahrzunehmen ist. Gegründet auf den 44,54 betragenden Gewichtsunterschied im Atome des Broms und Chlors, erfährt man durch Multiplication der aufgefundenen Gewichtsdifferenz mit 1,796 die Quantität des durch Chlor ersetzten Broms.

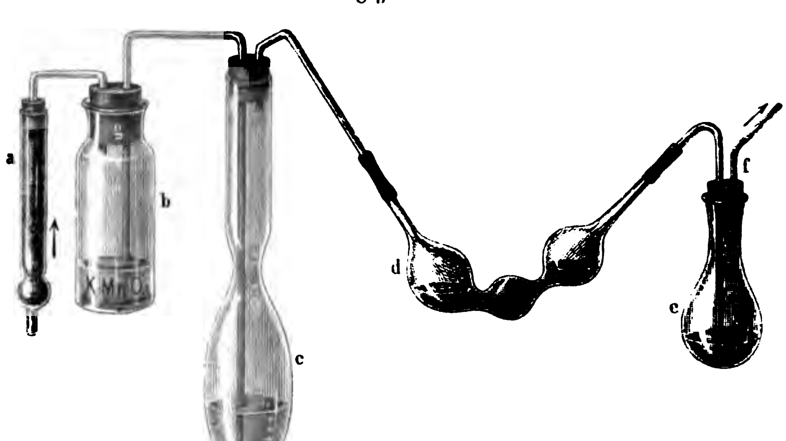
Da dieser Unterschied am stärksten hervortritt, wenn keiner der beiden Stoffe zu sehr überwiegt und Fehling nachgewiesen hat, daß bei Gegenwart beider Stoffe die Silberlösung zuerst sämmtliches Brom fällt, so verfährt man in Staßfurt nach Analogie der Fehling'schen Methode (Fresenius, quant. Anal., 6. Aufl. 656), indem man durch partielle Fällung zunächst den größten Theil des Broms wegnimmt, darauf aber im Filtrate den Rest desselben nebst dem gesammten Chlor ausfällt und obiger Behandlung unterwirft.

Freies Brom wird hierfür vorher mit unterschwefligsaurem Natron oder an Eisen gebunden, Bromeisen durch reines Natriumcarbonat in Natriumbromid übergeführt.

Weniger genau ist die Fällung des Bromids und Chlorids durch titrirte Silberlösung und Berechnung des im Niederschlage enthaltenen Silbers aus der Menge verbrauchter Lösung. Das Gewicht des Silbers und das Gewicht des erhaltenen Silberniederschlages lassen hier ebenfalls durch Differenzrechnung den Gehalt an Brom und Chlor entnehmen.

Vortmann zerlegt das Bromid durch wiederholtes Abdunsten mit Bleihyperoxyd und verdünnter Essigsäure, die nach Lund's Versuchen etwa 10 Proc. Reingehalt haben muß (Ztschr. anal. Ch. 22, 565 und 24, 196). Das Brom entweicht hierbei, während das Chlorid nicht verändert wird.

Fig. 101.



Diese oder die folgende Methode dürften vielleicht für Staßfurt von großem Werthe sein.

Lund's Verfahren (Ztschr. anal. Ch. 24, 184) beruht darauf, daß in einer Lösung von Bromid durch Kaliumbisulfat und Kaliumpermanganat sämmtliches Brom frei gemacht und durch einen Strom kalter Luft ausgetrieben werden kann, während Chlorid bei geeigneter Verdünnung hierbei nicht verändert wird. Fig. 101 bringt den hierzu dienenden Apparat in $^1/_3$ der natürlichen Größe. Durch das mit Baumwolle locker erfüllte Rohr *a* tritt bei *f* durch abfließendes Wasser herbeigesaugt ein Luftstrom ein und drückt zunächst von der in *b* enthaltenen Kaliumpermanganatlösung (1 : 50) so viel nach *c* über, als die Stellung des im Korke *g* verschiebbaren Rohres zuläßt. In *c* findet sich bereits die Lösung des aus Bromid und Chlorid bestehenden Salzes, die, wenn nöthig, durch Schwefelsäure oder Natronlauge neutralisirt und mit einer, je nach der vermuthlichen Menge des Bromids geringeren oder größeren Menge Kaliumbisulfatlösung (1 : 10) versetzt worden war.

Ist viel Brom vorhanden, so genügt es, das in *c* schließlich hinterbleibende Chlorid zu bestimmen, weshalb man dann mit *c* sofort eine mehrere Liter fassende Saugflasche mit bis zum Boden reichendem Trichterrohr zum Nachfüllen und Ablaßhahn am Boden zum Reguliren des Abflusses in Verbindung bringt.

Ueberwiegt dagegen das Chlor, so bestimmt man auch das Brom direct, indem man es durch Passiren eines mit Natronlauge (1 Natronhydrat auf 50 Wasser) gefüllten Kugelrohres *d* absorbiren und zur Controle die entweichende Luft auch noch durch in *e* enthaltene Silberlösung streichen läßt.

Bei großem Ueberschuß des Chlorids kann auch etwas Chlor mit übergegangen sein, wehalb man in diesem Falle das in *d* gewonnene Product nach dem Neutralisiren durch Einbringen nach *c* und Vorschlagen frischer Natronlauge nochmals der gleichen Behandlung unterwirft.

Bei vorherrschendem Chlor wird 1 g des fraglichen Salzes in 50 ccm Wasser gelöst, bei geringem Chlorgehalt genügen bereits 15 bis 25 ccm Wasser. Die Permanganatlösung wird in letzterem Falle durch mehrmaliges tieferes Einstellen des Rohres fractionsweise zugegeben und jedesmal das frei gemachte Brom erst ausgetrieben.

Das Kaliumbisulfat muß entweder durch vorheriges Umschmelzen oder durch Neutralisiren von $^1/_5$ seiner Lösung, die dem Reste wieder zugefügt wird, von etwaiger überschüssiger Schwefelsäure befreit werden.

Wenn das Brom absorbirt werden soll, so darf per Minute nicht mehr als $^1/_3$ bis $^1/_2$ Liter Luft durch den Apparat gehen, aber auch nicht weniger, damit nach $^3/_4$ bis 1 Stunde alles Brom übergegangen sei. Man mengt dann dem Inhalte der Kugelröhre wenige Tropfen Ammoniak zu, welche den doppelten Zweck haben, das bei dieser verdünnten Lösung neben dem Bromid entstandene unterbromigsaure Natron in Bromid überzuführen ($3\,NaBrO + 2\,NH_3 = 3\,H_2O + 2\,N + 3\,NaBr$), gleicher Zeit aber bei nochmaligem Durchleiten von Luft zu zeigen, ob alles Brom übergetrieben war. Bildet sich hierbei ein weißer Nebel von Ammoniumbromid, so muß noch Luft durchgelassen werden, bis diese Erscheinung nicht mehr eintritt.

Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure läßt sich das von der Natronlauge absorbirte Brom direct durch Silberlösung bestimmen.

In der in *c* hinterbliebenen Lösung wird der geringe Ueberschuß von Kaliumpermanganat, der vorhanden sein muß, durch Erhitzen mit wenigen Tropfen Alkohol reducirt und nach dem Neutralisiren mit Natriumcarbonat oder, wenn das Chlor durch Titriren bestimmt werden soll, besser nach dem Neutralisiren mit Calciumcarbonat in dem Filtrate die Fällung durch Silberlösung vorgenommen.

Berglund (Ber. chem. Ges. **18**, 2888) fand als mittleren Gehalt des Meerwassers auf 100 g vorhandenes Chlor 330 bis 334 mg Brom (Regnault S. 51 nur 94,6 mg) und in der Ostsee 316 mg. Der Chlorgehalt betrug pro Liter 18,97 bis 21,17 g, im Kattegat 12,74 g und in der Ostsee 5,38 g.

Schwefelsaure Kalimagnesia (Schoenit) und Kaliumsulfat aus Kainit oder Chlorkalium und Magnesiumsulfat gewonnen.

Ueber die Krystallform und Constitution des Schoenits siehe S. 45.

Spec. Wärme bei 19 bis 51° nach Kopp = 0,264.

Bei wenig über 132° verliert der Schoenit sein gesammtes Krystallwasser.

Allgemeines über Kaliumsulfat. $KOSO^3 = K_2SO_4$.

1 Mol. K_2O	= 94,28	= 54,1	Proc.
1 „ SO_3	= 80,00	= 45,9	„
Mol.-Gew.	174,28	100,0	Proc.

Ueber seinen vermuthlichen Ursprung siehe S. 67 und 68; in seinem gegenwärtigen Vorkommen in Pflanzenaschen u. s. w. ist es häufig erst wieder aus Chlorkalium und Calcium- oder Magnesiumsulfat entstanden; als nadelförmiger Anflug auf Laven des Vesuvs erhielt es den Namen Glaserit.

Als Kunstproduct wurde es 1634 zuerst von Croll durch Zersetzung von Potasche mittelst Schwefelsäure oder Eisenvitriol gewonnen und trug im Arzneischatz den Namen Tartarus vitriolatus oder Arcanum duplicatum.

Das Kaliumsulfat gehört dem rhombischen Krystallsystem an und tritt in harten, luftbeständigen, sechsseitigen Säulen oder Pyramiden, seltener auch tafelförmig auf; beim Verdampfen niedergeschlagen, krystallisirt es in mehr rundlichen Formen.

Neutral reagirend hat es einen milden, schwach salzigen Geschmack.

Spec. Gew. 2,647 bis 2,66.

Spec. Wärme bei 13 bis 45° nach Kopp = 0,196,
„ „ „ 15 „ 98° „ Regnault = 0,19011.

Das Kaliumsulfat enthält oft Knisterwasser eingeschlossen, es schmilzt erst bei starker Rothgluth und erstarrt krystallinisch.

Löslichkeitsverhältnisse der obigen Salze. Nach Mulder sollen 100 Thle. Wasser von 16,5° 22,7 Thle. wasserfreies Kaliummagnesiumsulfat ohne Zersetzung lösen, so daß die Lösung 13,4 Thle. Kaliumsulfat und 9,3 Thle. Magnesiumsulfat enthalten würde; in Wirklichkeit geht aber in Gegenwart eines Ueberschusses des Schoenits die Lösung in Wasser immer unter Zersetzung vor sich, indem ein an Kaliumsulfat reicheres Salzgemenge ungelöst bleibt und dem entsprechend mehr Magnesiumsulfat aufgenommen wird.

Precht und Wittjen (Ber. chem. Ges. 15, 1668) haben die bei verschiedenen Temperaturen eintretende Zersetzung für ein gewisses Verhältniß von Wasser und Salz genau bestimmt, auch die Löslichkeit von Kaliumsulfat neben Chlornatrium untersucht und einschlagende Betrachtungen angeknüpft, denen das Nachfolgende entnommen ist.

Für das Kaliummagnesiumsulfat hängt der Grad der Zersetzung wesentlich von dem Verhältniß von Salz und Wasser ab; ist dasselbe derart, daß bei einer bestimmten Temperatur nicht über 10 Proc. des Salzgemisches ungelöst bleiben, so besteht der ungelöste Theil aus fast reinem Kaliumsulfat, je größer der Ueberschuß ist, desto mehr unzersetztes Doppelsalz findet sich dabei.

Bei Anwendung von 800 g krystallisirtem Doppelsalz und 800 g Wasser (= 585 g wasserfreies Doppelsalz und 1015 g Wasser) war die Löslichkeit wie folgt:

Temperatur nach Graden Celsius	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:		Moleculares Verhältniß von K_2SO_4 zu $MgSO_4$ in der Lösung	100 Thle. Wasser lösen:	
	K_2SO_4	$MgSO_4$		K_2SO_4	$MgSO_4$
10°	9,4	9,8	1 : 1,52	11,63	12,13
20°	10,9	10,8	1 : 1,43	13,92	13,79
30°	12,4	11,8	1 : 1,38	16,36	15,56
40°	13,8	13,1	1 : 1,37	18,88	17,92
50°	14,7	14,8	1 : 1,46	20,85	20,99
60°	15,2	16,3	1 : 1,55	22,19	23,79
70°	15,6	16,8	1 : 1,52	23,07	24,85
80°	16,0	17,1	1 : 1,56	23,91	25,56
80°	16,6	18,1	1 : 1,58	25,42	27,72
90°	17,2	18,2	1 : 1,54	26,62	28,17
Zunahme von 10 bis 90° . .	+ 7,8	+ 8,4		+ 14,99	+ 16,04

Bei 80° wurde der Versuch unterbrochen und da der ungelöste Rückstand wasserfrei aus 91 Proc. Kaliumsulfat und nur noch 9 Proc. Magnesiumsulfat bestand, wurde für 80 und 90° der Versuch noch mit 1000 g krystallisirtem Doppelsalz auf 800 g Wasser ausgeführt, wobei also für die nämliche Temperatur

eine Mehraufnahme von 1 Proc. Magnesiumsulfat und 0,6 Proc. Kaliumsulfat eintrat. Nach dem molecularen Verhältniß beider Substanzen zu urtheilen, erscheint die Zersetzungsneigung des Doppelsalzes bei 40° am geringsten.

Da in der Praxis fast immer gleichzeitig Chlornatrium mit in Frage kommt, so wurde auch ein Gemenge von 350 g krystallisirtem Schoenit, 166 g Chlornatrium und 400 g Wasser in gleicher Weise auf die Löslichkeit geprüft. Bei der Berechnung der Resultate für die nachstehende Tabelle wurde alles in Lösung gefundene Natrium als Chlornatrium, ein Ueberschuß des Chlors aber als Chlormagnesium in Rechnung gezogen; in Wirklichkeit ist aber ein Theil des Natriums als Natriumsulfat vorhanden und demnach ein größerer Antheil des Chlors an Magnesium und Kalium gebunden, denn es ist mehr als wahrscheinlich, daß auch Kaliumsulfat unter den gegebenen Verhältnissen eine partielle Zersetzung erleidet.

Temperat. in Centigraden	Gehalt der gelösten Salze in Procenten				Löslichkeit der Salze bezogen auf 100 Thle. Wasser			
	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$	NaCl	K_2SO_4	$MgSO_4$	$MgCl_2$
10°	20,85	7,25	5,07	—	31,19	10,84	7,58	—
15°	20,85	7,60	5,40	—	31,51	11,48	8,16	—
20°	20,75	8,00	5,70	—	31,65	12,20	8,69	—
25°	20,67	8,50	6,05	—	31,91	13,12	9,33	—
30°	20,05	9,00	6,52	0,10	31,16	13,99	10,13	0,15
35°	19,40	9,60	7,01	0,18	30,42	15,04	10,98	0,28
40°	19,10	10,20	7,50	0,25	30,34	16,20	11,91	0,39
45°	19,00	10,80	8,00	0,30	30,69	17,44	12,92	0,48
50°	18,80	11,82	8,35	0,40	31,07	19,49	13,77	0,65
55°	18,65	12,89	8,64	0,45	31,41	21,71	14,55	0,75
60°	19,05	12,70	7,90	0,58	31,87	21,25	13,21	0,97
65°	19,64	12,32	6,90	0,71	32,50	20,38	11,41	1,17
70°	19,32	12,60	6,40	1,05	31,86	20,78	10,55	1,73
75°	16,68	13,45	5,40	3,20	27,22	21,95	8,81	5,22
80°	15,50	14,30	4,70	4,20	25,28	23,32	7,66	6,85
85°	15,22	15,09	4,60	4,50	25,11	24,90	7,59	7,42
90°	15,00	14,49	4,90	4,80	24,66	23,82	8,05	7,89
95°	14,70	13,90	5,30	5,10	24,09	22,78	8,68	8,36
100°	14,42	13,49	5,62	5,35	23,59	22,07	9,19	8,75

Nach Borsche und Brünjes (D. R.-P. Nr. 17 795 siehe S. 351) sollte in wässeriger Lösung bei 30 bis 50° zwischen Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium eine wechselseitige Umsetzung zu Natriumsulfat und Chlormagnesium stattfinden; dagegen zeigt diese Tabelle, und noch besser die graphische Darstellung

derselben (Ber. chem. Ges. 15, 1671), daß bis 55° die Löslichkeitszunahme des Kaliummagnesiumsulfats eine ziemlich regelmäßige ist. Erst die von 55 bis 65° rasch zunehmende Löslichkeit des Natriums unter gleichzeitigem Zurücktreten des Kalium- und Magnesiumsulfats läßt auf eine gesteigerte Umsetzung des Chlornatriums schließen, als deren Folge die von 70 bis 80° stattthabende Abscheidung von Natriumsulfat den Natriumgehalt auffällig sinken läßt. Die mit diesem Vorgange gleichzeitige Zunahme an Kaliumsulfat und Chlormagnesium, der eine Abnahme an Magnesiumsulfat gegenübersteht, lassen vermuthen, daß ein Theil des Kaliums als Chlorkalium in der Flüssigkeit enthalten ist.

Als Bestätigung der stattgehabten Umsetzung wurde das beim Siedepunkte der Lösung (109°) unlöslich gebliebene Salzgemisch abgetrennt und ergab als Bestandtheile:

Natriumsulfat	. . . .	67,05 Proc.
Magnesiumsulfat	. . .	13,68 „
Kaliumsulfat	. . . .	12,14 „
Chlornatrium	. . . .	7,13 „

Die Löslichkeitsverhältnisse eines Gemenges von Kaliumsulfat und Chlornatrium betreffend, sollten bei überschüssig angewendeten Mengen der Salze 100 Thle. Wasser

nach Rüdorff . . . . . . bei 14° 7,03 Thle. K_2SO_4 u. 37,6 Thle. NaCl
„ Page u. Knightley „ 15,6° 7,19 „ „ „ 36,71 „ „

aufnehmen, in beiden Fällen also mehr NaCl, als reines Wasser gelöst haben würde.

Da nun auch Karsten gezeigt hatte, daß jedes dieser beiden Salze von der gesättigten Lösung des anderen aufgenommen werde, ohne daß eine Abscheidung erfolge, war vorauszusehen, daß auch hier eine wechselseitige Umsetzung vor sich gehe.

Bei Anwendung von 210 g Kaliumsulfat, 332 g Chlornatrium und 800 g Wasser waren nachfolgende Bestandtheile in Lösung gegangen:

Temper. nach Centigraden	Procentgehalt der gesättigten Lösung an:			Salzgehalt auf 100 Thle. Wasser:		
	NaCl	K_2SO_4	KCl	NaCl	K_2SO_4	KCl
10°	23,1	5,6	2,2	33,43	8,10	3,18
20°	23,3	6,1	2,1	34,01	8,90	3,06
30°	23,5	6,5	2,0	34,56	9,56	2,95
40°	23,7	7,0	1,9	35,16	10,38	2,81
50°	23,9	7,4	1,9	35,77	11,07	2,84
60°	24,1	7,9	1,8	36,40	11,93	2,72
70°	24,0	8,4	2,1	36,64	12,82	3,20
80°	23,5	8,0	3,3	36,04	12,26	5,06
90°	23,1	8,0	4,5	35,86	12,42	6,98
100°	22,7	8,0	5,6	35,63	12,56	8,79

Bis 70° bleibt der Gehalt an Chlorkalium ziemlich constant, dagegen steigt derselbe von da ab bis 100° von 2,1 Proc. bis 5,6 Proc., was für eine Ausscheidung von Natriumsulfat oder eines Doppelsalzes von Kaliumnatriumsulfat spricht.

Diese auf sorgfältige, meist durch mehrere Bestimmungen erhärtete Versuche gegründeten Tabellen lassen zur Genüge erkennen, welche Complicationen bei der Verarbeitung des als Naturproduct immer von Chlornatrium begleiteten Kainits und Schoenits eintreten können; aber auch die Zersetzungsneigung des künstlich dargestellten reinen Schoenits erklärt sich aus denselben, denn nach der Tabelle S. 345 lösen 100 Thle. Wasser unter der Form des Doppelsalzes bei 15° 12,78 Thle. Kaliumsulfat und daneben noch 12,96 Thle. Magnesiumsulfat, während sich von Kaliumsulfat allein, wie die weiter folgende Tabelle zeigt, nur etwa 10,3 Thle. gelöst haben würden.

Eine gesättigte Schoenitlösung läßt nach Precht (Dingl. pol. J. **241**, 456) ein Salzgemisch auskrystallisiren, welches auf 70 Proc. Kaliumsulfat etwa 30 Proc. Magnesiumsulfat enthält; bei unvollständig gesättigter Lösung kann man auch fast reines Kaliumsulfat erhalten, dessen Menge jedoch nur 15 bis 20 Proc. von dem in der Lösung vorhandenen beträgt.

In den Mutterlaugen fand Precht neben Schoenit nur Bittersalz; damit widerlegte er Schwarz (Dingl. pol. J. **198**, 159) sowie Frank (Ber. d. Wien. Weltausst. 1873, 367), welche darin an Magnesiumsulfat reichere Doppelsalze annahmen. Dagegen gelang es ihm durch Erhitzen, den Schoenit bei einem Dampfdruck von 1 bis 4 Atmosphären unter Abspaltung von in Lösung gegangenem Kaliumsulfat in ein neues Doppelsalz ($K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O$) umzuwandeln. Clemm's Patent (S. 270), welches aus dem Kaliummagnesiumsulfat bei 10 Atmosphären Druck Kaliumsulfat abscheiden wollte, fand so auch noch eine directe Zurückweisung in dem Sinne von Michels (Wagner's Jahresb. 1865, 288).

Löslichkeit des Kaliumsulfats.

Bei einer Temperatur von	lösen 100 Thle. Wasser		enthält die Lösung in Procenten		Ausdehnung einer Lösung von 9 Proc. Gehalt nach Gerlach
	nach Gay-Lussac	nach Mulder	Mulder	Gay-Lussac	
0° C.	8,36	8,5	7,83	7,72	1,0000
10° „	10,10	9,7	8,84	9,17	1,0015
20° „	11,84	10,9	9,83	10,59	1,0039
30° „	13,58	12,3	10,95	11,08	1,0072
40° „	15,32	14,0	12,28	13,28	1,0110
50° „	17,07	15,8	13,64	14,58	1,0155
60° „	18,81	17,8	15,11	15,82	1,0208
70° „	20,55	19,8	16,53	17,05	1,0264
80° „	22,29	21,8	17,90	18,23	1,0323
90° „	24,03	23,9	19,29	19,37	1,0383
100° „	25,77	26,2	20,76	20,49	1,0445
100,3° C.	—	—	—	—	1,0447

Nach Mulder braucht 1 Thl. K_2SO_4 bei 10° zur Lösung 10,31 Thle. Wasser.

Die Temperaturerniedrigung bei der Lösung von 9,9 Thln. K_2SO_4 in 100 Thln. Wasser, beides von Lufttemperatur, beträgt 3° C.

100 Thle. bei 15° gesättigter Lösung enthalten nach Schiff:

Bei einem Alkoholgehalt von . . .	10	20	30	40 Gew.-Proc.
An K_2SO_4	3,9	1,46	0,55	0,21 Thle.

Kaliumsulfat geht mit Salzsäure verdampft und bei 120 bis 140° getrocknet nach de la Harpe (Bull. Soc. ind. de Mulhouse 1885, 245) in ein Gemisch von Kaliumsulfat, Kaliumbisulfat und Chlorkalium über. (Siehe das Patent Douglas' weiter unten.) Ungefähr 90 Proc. des Kaliumsulfats waren in saures Sulfat umgewandelt; von Natriumsulfat erlitten 77 Proc. eine analoge Umwandlung. Bromwasserstoff führte in gleicher Weise 95 bis 99 Proc. des Kaliumsulfats in saures Salz über; auch Fluorwasserstoff, Salpetersäure, Weinsäure und Oxalsäure, nicht aber Essigsäure oder Ameisensäure bewirken eine ähnliche Zersetzung.

Geschichtliches. Am 16. August 1862 erhielt H. Grüneberg für Preußen ein Patent zur Gewinnung von krystallisirtem Kaliummagnesiumsulfat und dessen Verarbeitung auf Kaliumsulfat. Eine heiß gesättigte Lösung von 2 Mol. Chlorkalium und 2 Mol. Magnesiumsulfat ließ beim Erkalten Schoenit auskrystallisiren und dieser sollte, wie es nach den damaligen Versuchen Grüneberg's nöthig erschien, bei einem Dampfdruck von 2 Atmosphären mit seinem anderthalbfachen Aequivalent Chlorkalium in halber Lösung zu Kaliumsulfat umgesetzt werden.

Obschon weitere Versuche, die nun auch von C. Zimmer, Douglas, später auch von Müller aufgenommen wurden, zeigten, daß die Umsetzung des Schoenits ohne Druck ausführbar sei, fand der Gegenstand doch erst ein erhöhtes Interesse, als 1864 zunächst im Hartsalz und bald darauf im Kainit ein viel geeigneteres Material für diese Verarbeitung gefunden wurde.

Douglas erhielt 1865 von der anhaltischen Regierung 250 000 kg Kainit, um fabrikatorische Versuche über dessen Verwerthung anzustellen, und besaß zwei Patente für die Darstellung des Schoenits und Kaliumsulfats; eins derselben, von Hugo gefunden, beruhte darauf, daß Kaliummagnesiumsulfat durch zwei Mol. Salzsäure unter Abscheidung von Kaliumbisulfat zerlegt wird, das andere stellte den Schoenit durch heißes Lösen dar und nahm eine Zerlegung desselben durch Glühen oder durch Kalk in Aussicht.

Als praktische Folge kam in der Leopoldshütte eine nicht unbedeutende Gewinnung von Kaliummagnesiumsulfat für landwirthschaftliche Zwecke in Gang, die noch 1869 anhielt.

Auch Vorster & Grüneberg stellten während dieser Zeit Schoenit und Kaliumsulfat dar, soweit sie Absatz dafür fanden. Mit mehr Regelmäßigkeit

und Dauer betrieben Andrae & Grüneberg in Altdamm die Gewinnung von Kaliumsulfat nach der von ihnen weiter ausgebildeten Grüneberg'schen Methode; 1870 waren sie die einzigen Vertreter dieser Branche, die sie auch erst 1879 als unrentabel aufgaben.

In Staßfurt selbst war diese Fabrikation 1874 von Wünsche & Göring in großem Maßstabe aufgenommen worden, mußte aber bald wieder aufgegeben werden, weil diese Mehrproduction den Preis des Kaliumsulfats mit herabdrücken half, während der des Kieserits bedeutend gestiegen war.

Hierdurch drängte sich von Neuem die Ueberzeugung auf, daß die Umsetzung des Chlorkaliums mittelst Schwefelsäure, welche von Vorster & Grüneberg 1868 in Staßfurt eingeführt worden war, überall da den Vorzug verdiene, wo die dabei gewonnene Salzsäure einigermaßen günstig zu verwerthen sei.

Zu jener Zeit beschäftigte sich auch G. Borsche mit Versuchen über die Verarbeitung des Kainits im Interesse des Kaluszer Productes, das früher bereits H. Schwarz in Graz und Winkler in Freiberg zu Versuchen angeregt hatte; als dann vom Juli 1877 ab das neue deutsche Patentgesetz in Geltung trat, tauchte nach und nach eine große Anzahl den Gegenstand behandelnder Patente auf, die sich weiterhin übersichtlich geordnet finden. Trotzdem würde aber wohl eine neue Einführung in die Praxis nicht erfolgt sein, wenn die preußische Regierung zur Unterstützung dieser Bemühungen sich nicht entschlossen hätte, den Fabrikanten für diese Zwecke den Kainit zu einem Vorzugspreise abzugeben.

Immerhin waren es zunächst nur drei der Patente, die in die Praxis übergingen, das von Precht, D. R.-P. Nr. 10637, welches später im Neustaßfurter Werke angewendet wurde, D. R.-P. Nr. 10701 von Borsche und Brünjes, bei den Vereinigten Chemischen Fabriken in Ausübung und D. R.-P. Nr. 6053 von Dupré und Hake von der Staßfurter Chemischen Fabrik betrieben.

Für die Landwirthschaft hatte dies den Nutzen, daß ihr als „Kalimagnesia" die werthvollen Bestandtheile des Kainits in concentrirter und gereinigter Form geboten wurden, wovon namentlich das Ausland einen ausgedehnten Gebrauch machte.

Als es sich dann später zeigte, daß die schwierig zu verarbeitenden Mutterlaugen mit Vortheil in der Chlorkaliumfabrikation untergebracht werden konnten, entschloß sich auch Friedr. Müller, die Kainitarbeit mit aufzunehmen, sah sich aber schon gezwungen, den Artikel billiger anzubieten, und als Sicherung für die Zukunft ist gegenwärtig das allgemeine Streben mehr auf die weitere Verarbeitung zu Kaliumsulfat oder sogar Potasche gerichtet.

Im Laufe des Jahres 1885 ist nun auch im Aschersleben Werk mit der der obersten Leitung desselben eigenen Promptheit in der Ausführung, die Fabrikation des Schoenits aus dem dort vorkommenden schoenithaltigen Naturproduct in Großem in Gang gekommen. Des leichteren Absatzes halber verarbeitet man das Product auch auf Kaliumsulfat weiter, ein Geschäftszweig, der von dem technischen Dirigenten des Werkes, Hugo, bereits früher ausgeübt wurde.

Mit einem Reingehalt von 95 bis 97 Proc. wird das dort gewonnene Kaliumsulfat namentlich auch für landwirthschaftliche Zwecke angeboten.

Uebersicht der Patente zur Gewinnung von Schoenit und Kaliumsulfat aus diesem oder aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat.

I. Gruppe. Gewinnung von Schoenit aus Kainit.

a. Durch Lösen, ohne mechanische Trennung.

D. R.-P.[1])

G. Borsche. Lösen bei 30 bis 35°, Ausfällen des Schoenits durch Bittersalz; Ausfällen des Chlornatriums nach Verdampfung bis 29° B. durch heiße Chlormagnesiumlauge, weiteres Verdampfen zur Abscheidung von Carnallit (nur die Ausfällung des Chlornatriums wurde als Patentrecht anerkannt) . . . 10 642.

" 1) Fällen des Schoenits aus der Lösung durch Glaubersalz; 2) Abscheiden des Chlornatriums durch Chlormagnesium und Verdampfen, wobei wasserfreier Schoenit ausfällt, oder Erkaltenlassen, wobei Schoenit, Carnallit und wohl auch Magnesiumsulfat auskrystallisirt, die mit Wasser angerührt Schoenit geben . . . . 11 028.

G. Borsche u. J. Brünjes. Verwenden einer kalt gesättigten Kainitlösung zur Extraction weiteren Kainits unter Erwärmen bis 80° (in Ausübung bei den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall) . . . . 10 701.

Borsche u. Brünjes. Lösen unter aufsteigendem Flüssigkeitsstrome . . . . 1. Zus. 12 875.

Borsche u. Brünjes. Behandlung des auskrystallisirten Schoenits bei 30 bis 50° mit zur Lösung ungenügendem Wasser; es hinterbleibt an Kaliumsulfat reicher Schoenit, entstandenes Glaubersalz und Chlormagnesium gehen in Lösung. 2. Zus. 17 795.

Dupré u. Hake. Behandeln des fein gemahlenen Kainits mit kalt gesättigter Bittersalzlösung. $^2/_3$ des Kaliumgehaltes hinterbleiben als Schoenit, $^1/_3$ geht nebst dem Steinsalz in Lösung. (In der Staßfurter Chemischen Fabrik in Anwendung) . . 6053.

H. Grüneberg. Heißes Extrahiren des Kainits mit gesättigter Kochsalzlösung, welche nur Schoenit entnimmt und beim Erkalten auskrystallisiren läßt . . . . 18 947.

Rud. Grüneberg. Reinigen des Kainits durch kaltes Ausziehen mit einer gesättigten Schoenitlösung . . . . 10 754.

---

[1]) Die Patente, bei denen eine Classe nicht angegeben, gehören der Classe 75 „Soda, Potasche, Alkalien“ an und aus dem Vergleich der bis 1885 hineinreichenden Nummern läßt sich ein Schluß auf das frühere oder spätere Erscheinen ziehen.

b. Unter mechanischer Trennung des Steinsalzes.

D. R.-P.

H. Precht. Abscheidung des durch Wasser in Schoenit überzuführenden Doppelsalzes $K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O$ bei einem Dampfdruck von 2 bis 4 Atmosphären; die Zersetzungslauge läßt Chlorkalium auskrystallisiren. (In Ausübung im Neustaßfurter Werk) . . . . 10 637.

„ Apparat zur Trennung des unverändert gebliebenen Steinsalzes während der vorigen Behandlung . . . . 19 456.

J. Fr. Loefaß. Durch Zerkochen des Kainits mit wenig Kainitlösung im offenen Gefäße mit Lochboden. . . . . 29 223.

M. Nahnsen. Nach dem Glühen des Kainits . . . . 10 772.

„ Nach dem Schmelzen des Kainits. In beiden Fällen soll nach dem Aufweichen mit wenig Wasser das unveränderte Steinsalz getrennt werden . . . . 24 744.

II. Gruppe. Gewinnung von Schoenit aus Chlorkalium oder Carnallit und Magnesiumsulfat.

J. Brünjes. Zusatz von Alkohol, um den behindernden Einfluß des Chlormagnesiums zu umgehen . . . . 11.

C. Ferber. Bittersalzlösung von 1,198 spec. Gew. (24° B.) wird mit künstlichem Carnallit unter Umrühren versetzt, bis die überstehende Lauge 1,27 spec. Gew. (31,5° B.) hat, wobei Schoenit ausfällt (Hugo, an die Kaliwerke Aschersleben übergegangen) . . . . 5068.

H. Grüneberg. Künstlicher oder künstlich gereinigter Carnallit wird im Aequivalentverhältniß mit Kieserit oder Magnesiumsulfat und wenig Wasser breiförmig längere Zeit gerührt und dann systematisch abgedeckt, wobei Schoenit hinterbleibt. (Gelöscht!) 5607.

Consolidirte Alkaliwerke Westeregeln. Künstlicher Carnallit mit Mutterlauge von Schoenit macerirt; das Chlorkalium des Carnallits und der Kaliumgehalt der Lauge fallen aus und werden mit heißer Bittersalzlösung in Schoenit übergeführt . . . . 27 404.

III. Gruppe. Gewinnung von Kaliumsulfat.

a. Aus Kainit oder Schoenit.

E. Meyer. Durch systematisches Eintragen der aus einer kochenden Schoenitlösung mit Schoenitüberschuß ausfallenden kaliumsulfatreichen Salzgemenge in frische Schoenitlösung . . . 18 924.

D. R.-P.

Hugo. Abscheidung von Kaliumbisulfat durch Zusatz von Salzsäure zum Schoenit. (Patent Douglas.)

Dupré u. Hake. Mengen mit Kalkhydrat oder Aetzkalk im Aequivalentverhältniß des Magnesiumsulfats und Extrahiren des Kaliumsulfats nach dem Krystallisiren des Gypses oder nach dem Todtbrennen desselben . . . . 8 021.

H. Precht. Glühen des Schoenits mit Kohle unter Bildung von Magnesiumoxyd und Kaliumsulfuret oder Kaliumsulfat . . 15 747.

Vereinigte Chemische Fabriken zu Leopoldshall. Glühen des durch Dämpfen zerfallenen Schoenits mit knapp zur Reduction des Magnesiumsulfats hinreichender Kohle. . . 31 148.

Jos. Townsend. Glühen von Schoenit oder Kainit, oder von Chlorkalium und Magnesiumsulfat mit Kieselerde oder Thonerdesilicat in Muffelöfen oder verticalen Thonretorten bei 470 bis 700°. . . . . 10 641.

" Apparat und Verfahren zur gleichzeitigen Gewinnung von Kaliumsulfat und Chlor. Classe 12 . . . . 29 307.

Gewerkschaft Aschersleben. Dieselbe beabsichtigt die Einführung in die Praxis des vorhergehenden Verfahrens und hat ein darauf bezügliches Patent angemeldet, P.-A. K. . . . 3 750.

b. Aus Chlorkalium oder Carnallit und Magnesiumsulfat oder Kieserit.

G. Borsche. Systematisches Ablaugen einer Anzahl schichtweise mit Chlorkalium und Kieserit erfüllter Gefäße mit Doppelböden 2 173.

C. Hake. Fällen einer Carnallitrohsalzlösung durch Gyps und Kieserit und Zersetzen des gewonnenen Kaliumcalciumsulfats durch Calciniren oder heißes Umlösen . . . . 8 021.

Rud. Grüneberg. Das von ihm modificirte Verfahren H. Grüneberg's; Maceriren des Schoenits mit einer Chlorkaliumlösung. (Patent verfallen!) . . . . 4 933.

H. Precht. Apparat zur continuirlichen Ausführung des letzteren Verfahrens . . . . 14 534.

M. Sprenger. Glühen von Kieserit mit Chlorkalium unter Zutritt überhitzten Wasserdampfes. (Patent versagt.) P.-A. . 27 965.

Hans Müller. Zusammenschmelzen äquivalenter Mengen von Chlorkalium und Magnesiumsulfat (oder Schoenit) mit Eisenoxyd und Extrahiren des Kaliumsulfats aus der gemahlenen Schmelze in concentrirter, kochender Lösung; die Magnesiumverbindung hinterbleibt auch für Wasser schwer löslich . . 32 325.

IV. Gruppe. Besondere Verwerthung der bezüglichen Doppelsalze, Salzgemenge oder Laugen.

		D. R.-P.
Rud. Grüneberg.	Die bei der Gewinnung von Schoenit oder Kaliumsulfat abfallenden Laugen sollen, wenn reich an Chlorkalium und Chlormagnesium, zum Lösen von Rohcarnallit verwendet werden, die übrigen zu 36° B. (?26°) verdünnt zum Lösen von Kainit. (Patent gelöscht!)	10 753.
"	Nach obigem Patent Nr. 4933 sollten Salzgemenge durch Behandlung mit chlorkaliumhaltigen Laugen und Bittersalz in Schoenit übergeführt werden.	
B. Bernhardi.	Die Laugen sollen zunächst noch durch Fällen mit Bittersalz erschöpft und dann erst verdampft werden . . .	10 821.
"	Verwendung der specifisch leichteren Laugen zum Verdünnen der Carnallit-Rohlösung. (Patent gelöscht.)	12 498.
Borster & Grüneberg.	Bei der Verdampfung der Kainit- oder Schoenitmutterlauge bis zur Carnallitbildung (34 bis 38° B.) ausfallende Bühnensalze werden mit heißer noch nicht verdampfter Mutterlauge durchgerührt, worauf diese Schoenit auskrystallisiren läßt	28 772.
H. Böckel.	Umarbeitung von Kainit und ähnlichen Doppelsulfaten durch chlorcalciumhaltige Laugen auf Chlorüre. (Dieses erloschene Patent bot nur einen Vortheil, so lange die Werke die 20,5 Proc. Chlorkalium entsprechende Menge Kaliumsulfat im Kainit zum nämlichen Preise abgaben, wie die 16 Proc. Chlorkalium im Carnallit, was jetzt nicht mehr der Fall ist.)	14 938.

Gewinnung der Kalimagnesia aus Kainit.

Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften des Kainits und der Kalimagnesia siehe S. 43 und 45, über Bildung derselben S. 64 und 91.

In der Leopoldshütte von Douglas wurde diese Fabrikation von 1865 bis 1869 unter Leitung von Schrader, Hugo und Schmidt betrieben.

Die zwei cylindrischen Lösekessel von 3 m Höhe und eben so viel Durchmesser waren 30 cm vom Boden mit einem Rost zum Tragen des Kainits versehen. Durch den Boden hindurch trat ein Rührwerk mit Armen, dessen Bewegung von unten her vermittelt wurde, und ein kreisförmiges Dampfrohr mit zahlreichen Oeffnungen führte unterhalb des Rostes den Dampf zum Erhitzen der Flüssigkeit zu. Diese Kessel kamen wechselweise in Betrieb und wurden bis zur Höhe von 1,72 m bis 1,88 m mit Wasser und Aufkochlauge von einer vor-

hergehenden Operation angefüllt und die Flüssigkeit durch Einlassen von Dampf auf etwa 100° gebracht.

Unter dem Gange des Rührwerkes wurde darauf der Kainit, zu Stücken von höchstens Wallnußgröße geschroten, mäßig schnell eingetragen, bis eine rasch filtrirte Probe der Lösung, die in der Hülse noch 60° Wärme hatte, eine Dichte von 32,5° B. (1,284 spec. Gew.) zeigte. Im Kessel selbst war die Temperatur während des Eintragens auf etwa 80° herabgekommen und wurde unter weiterem Gange des Rührwerkes auch möglichst genau auf diesem Grade erhalten, da namentlich bei beginnender Sättigung ein stärkeres Erhitzen eine Zersetzung von Kaliummagnesiumsulfat unter Abscheidung von Kaliumsulfat und wie früher gezeigt auch Natriumsulfat, damit aber eine bedeutende Abnahme der Ausbeute an Kalimagnesia zur Folge hatte.

Unter langsamem Gange des Rührwerkes kommt die Lösung meist noch von selbst auf 34,5 bis 35° B. (1,306 bis 1,313 spec. Gew.) oder es wird zur Erreichung dieses Grades noch eine geringe Menge Kainit nachgegeben.

Sobald ein Steigen des Dichtegrades nicht mehr wahrzunehmen ist, wird das Rührwerk abgestellt und die Lösung zum genügenden Klären drei bis vier Stunden stehen gelassen, worauf man die vollkommen klare Lösung in Krystallisirkästen abzieht.

Der ungelöste Rückstand wurde darauf mit seinem anderthalbfachen Volumen Wasser unter Umrühren bis zum beginnenden Kochen erhitzt und bei dieser Temperatur noch eine kurze Zeit lang in Bewegung erhalten, die so gewonnene Lauge aber nach dem guten Absetzen für die Bereitung einer nächstfolgenden Lösung abgehebert.

Je nach der Qualität des Kainits, welcher damals zwischen 19 und 27 Proc. Kaliumsulfat, daneben aber 21 bis 45 Proc. Steinsalz enthielt, hinterblieb mehr oder weniger Rückstand, der Hauptsache nach aus Chlornatrium nebst Salzen des Calciums, Kaliums und Magnesiums, zumeist als Sulfate, Thon, Sand u. s. w. bestehend. Bei guter Arbeit waren im Rückstande noch 7 bis 8 Proc. Kaliumsulfat, bei zu starkem Erhitzen hingegen viel höhere Quantitäten desselben.

Das Krystallisiren geschah, um möglichst viel Wandsalz zu erhalten, in Kästen von 1 m Tiefe, bei 2 bis 3 qm Oberfläche und in den ersten Jahren wurden auch noch Bündel von Drahtruthen in die Kästen eingehangen, an welche sich Krystalle ansetzten.

Nach viertägigem Stehen war die Lauge auf die Temperatur des Locals herabgekommen und dieselbe wurde nun in gewöhnlicher Weise von den Krystallen getrennt, wobei zuerst das Bodensalz zum Abtropfen auf die Bühne gegeben und nochmals die abgetropfte Lauge ausgeschöpft wurde, bevor man durch einige kräftige Schläge mit dem Stiele der Schaufel das an den Wandungen und Drahtbündeln sitzende Salz zu Boden fallen machte.

Dieses Wandsalz, in großen harten Krystallen, wurde direct in einen Deckbottich gebracht, um hier mit kaltem Wasser abgedeckt zu werden, weil seine hauptsächlichste Verunreinigung nur in etwas Chlornatrium bestand.

Das Bodensalz war zu unrein für den directen Verbrauch, da es eine viel höhere Proportion von Kochsalz, daneben aber freies Kaliumsulfat, Natrium-

sulfat, sowie auch mehr Mutterlaugenbestandtheile enthielt; es wurde daher unter Vereinigung mit dem aus der verdampften Mutterlauge erhaltenen, ebenfalls unreinen Salze umkrystallisirt. Hierbei gab man so viel in Stücke zerschlagenen Kieserit zu, daß die Lösung reichlich das doppelte Aequivalent des vorhandenen Kaliums an Magnesiumsulfat aufwies.

Das Eindampfen der von der ersten Krystallisation und vom Umlösen erhaltenen Mutterlaugen geschah theilweise unter Benutzung der vom Dampfkessel abgehenden Heizluft und ging bis 31° B. (kochend gewogen) ohne störende Salzabscheidung vor sich; von da ab bis annähernd zu 33° B. unterstützte man dasselbe durch Umrühren, wobei sich Kochsalz und etwas Magnesiumsulfat in feinen Krystallen abschied. Die hiervon abgeheberte Lauge ließ man zunächst bis etwa 45° C. auf einem Kühlschiff erkalten, wo ebenfalls hauptsächlich Kochsalz in kleinen Krystallen ausfiel; darauf wurde sie möglichst rasch in Krystallisirkästen abgezogen, in denen noch eine geringe Quantität Kalimagnesia, verunreinigt durch Chlornatrium und Chlorkalium, auskrystallisirte.

Die vom Abdecken erhaltene Lauge wurde getrennt der Verdampfung bis zu 33° B. unterworfen, da sie vorwiegend Chlornatrium enthielt und in den Kreislauf gebracht haben würde; im Uebrigen ließ man sie wie die eigentliche Mutterlauge erst nach vorläufiger Abkühlung bis 45° C. auskrystallisiren und verwandte das gewonnene Product zur Umlösung.

Das Kalium fand sich in dem Verdampfsalze nur theilweise als Sulfat, daneben aber auch als Chlorkalium und zuweilen sogar als Carnallit, dagegen war im Bodensalze der ersten Krystallisation Natriumsulfat enthalten, welches sich mit dem Chlorkalium umsetzte.

Da auch der Kainit öfters mit Hartsalz oder Carnallit verunreinigt war, wurde später für die Rohlösung desselben ebenfalls eine Correctur durch Zufügen von zerkleinertem Kieserit vorgenommen und hierdurch eine bessere Ausbeute an Kaliummagnesiumsulfat erzielt.

Die beim Verdampfen und ersten Erkalten der Mutterlauge und der Waschlauge ausgefallenen Bühnensalze enthielten neben Chlornatrium meist viel Magnesiumsulfat, daneben aber oft auch nicht unbeträchtliche Mengen von Kaliumsalz, das nur schwierig durch Behandeln mit kleinen Mengen kochenden Wassers daraus zu gewinnen war; auch die letzten Mutterlaugen wiesen noch einen geringen Antheil von Kaliumsalz auf, welches bei nochmaligem stärkeren Verdampfen derselben theilweise als Carnallit erhalten werden konnte.

Zur Gewinnung von 100 kg krystallisirter Kalimagnesia waren etwa nöthig:

250 bis 260 kg Kainit,
50 „ 75 „ Kieserit,
2,75 h Braunkohlen,
1,10 Mk. Arbeitslöhne.

Die krystallisirte Kalimagnesia wurde entweder in lufttrockenem Zustande verschickt oder calcinirt und in beiden Fällen in Säcke verpackt. Zur Darstellung von 100 kg calcinirter Kalimagnesia bedurfte man 145 bis 150 kg des krystallisirten Productes. Ueber die Zusammensetzung beider siehe S. 366.

Von den gegenwärtig in Staßfurt angewandten Verfahren zur Verarbeitung des Kainits ähnelt das bei den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall benutzte (und wahrscheinlich auch das von Fr. Müller verwendete) am meisten der vorbeschriebenen Methode von Douglas.

Nach einer ersten Patentanmeldung wollte Borsche den Kainit bei 30 bis 35° extrahiren und der erhaltenen Lauge von 29° B. (1,246 spec. Gew.) zur besseren Abscheidung des Schoenits in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße auf 100 Thle. extrahirten Kainit 40 Thle. Bittersalz zusetzen. Der hierbei in fein krystallinischer Form abgeschiedene Schoenit war fast frei von Chlorverbindungen und die davon getrennte Mutterlauge sollte bis zum Entstehen einer Salzhaut verdunstet und darauf mit einer heißen Chlormagnesiumlösung von 1,32 bis 1,334 spec. Gew. (35,5 bis 36,75° B.) versetzt werden.

Von dem hierdurch ausfallenden Chlornatrium getrennt, sollte die Lauge dann bis 1,33 spec. Gew. (36° B.) weiter eingedampft werden, wobei sie Bittersalz ausfallen ließ und hiervon abgehebert beim Erkalten einen Anschuß von Carnallit ergab.

Die Ausbeute an Schoenit hätte circa 50 Proc., die an Carnallit 40 Proc. des im Kainit enthalten gewesenen Kaliumsalzes entsprochen.

Von diesem Verfahren wurde nur die Fällung des Chlornatriums durch Chlormagnesiumlauge als patentirungsberechtigt erkannt (D. R.-P. 10642).

Das Verwenden einer kalt gesättigten Kainitlösung zur Extraction weiteren Kainits unter Erwärmen bis 80° und die Bevorzugung eines aufsteigenden Flüssigkeitsstromes, wie die Patente Nr. 10701 und Nr. 12875 von Borsche und Brünjes dies wollen, verfolgt den Zweck, eine möglichst gleichmäßige Mischung herbeizuführen und so namentlich im Lösegefäße selbst eine Abscheidung von Kaliumsulfat zu vermeiden. Kommt Wasser oder Salzlösung von oben her auf den Kainit, so wird dieser zunächst seines Chlormagnesiumgehaltes beraubt, das als schwerere Schicht zu Boden sinkt; damit nimmt aber die Zersetzungsneigung der hinterbleibenden Salzmasse bedeutend zu.

Als Lösegefäße dienten einfache Cylinder von Eisenblech, die mit dem Kainit in solcher Menge beschickt wurden, daß derselbe gerade für eine heiß und kalt gesättigte Lösung hinreichte. Zu diesem Kainit läßt man von unten her die vom kalten Erschöpfen der vorhergegangenen Operation herrührende Lösung entweder bereits erwärmt zutreten oder man nimmt die Erhitzung bis auf 80° durch Dampf erst im Lösegefäße vor.

Die nach kurzem Stehen gesättigte Lösung, welche etwa 37° B. (1,337 spec. Gew.) wiegt, wird nach dem Klären in die Krystallisirkästen abgelassen und ergiebt einen möglichst wenig zersetzten Schoenit.

Zu dem warmen Salzrückstande zugelassenes, etwa 30° warmes Wasser genügte, um sehr rasch den Rest des Kainits in Lösung zu überführen und damit eine nur kalt gesättigte Lösung von 32° B. (1,278 spec. Gew.) zu geben, welche für die nächste Operation als Löseflüssigkeit diente. Es hinterblieb dann nur ein geringer meist schwer oder unlöslicher Rückstand, dessen Kaliumgehalt nach Art des Polyhalits mit Calciumsulfat und Magnesiumsulfat verbunden zu sein scheint. Später füllte man das Lösegefäß mit Kainit in groben Stücken an und

ergänzte nach jedem Abziehen einer bei 80° gesättigten Lösung die entstandene Lücke durch frischen Kainit, welcher neues Chlormagnesium hinzubrachte. Nach einer Anzahl Operationen wurde dann der Lösekessel einmal von dem angesammelten Schlamme gereinigt.

Früher wurde die hierbei erhaltene erste Krystallisation getrennt gesammelt und kalt gewaschen, die Mutterlaugen aber bei gelinder Wärme zu 36° B. verdampft, worauf sie eine unreine Kalimagnesia mit 20 bis 30 Proc. Kochsalzgehalt ergaben. Statt diese umzulösen, wie es bei Douglas geschah, wusch man dieselbe gleich im Krystallisirkasten anfänglich mit kaltem, dann aber mit 30 bis 50° warmem Wasser, wobei sie in ein schlammiges Product mit 70 Proc. oder noch höherem Gehalt an Kaliumsulfat überging (Zusatzpatent Nr. 17 795).

Später wurde die Mutterlauge nur noch so weit verdampft, als dies ohne Salzabsatz geschehen konnte, darauf aber nach den vorerwähnten Patenten mit heißer Chormagnesiumlauge aus der Chlorkaliumfabrikation versetzt, um das Chlornatrium herauszufällen. Beim Verdunsten der hiervon getrennten Lösung fiel etwas wasserfreier Schoenit nieder und am Ende krystallisirte während des Erkaltens Carnallit aus.

Die Uebelstände dieser besonderen Arbeit scheinen weiterhin dazu geführt zu haben, die Mutterlaugen gar nicht mehr getrennt zu verdampfen, sondern dieselben direct zum Lösen von Rohcarnallit zu verwenden, wobei das im Ueberschuß vorhandene Chlormagnesium eine Umsetzung zu Kaliumchlorid unter Fällung von Magnesiumsulfat veranlaßt.

Bei der beschränkten Quantität zugetheilten Carnallits ergiebt dies ja eine sehr erwünschte Bereicherung der Ausbeute an Chlorkalium, nur tritt in Folge dessen ein geringer Gehalt an Kaliumsulfat darin auf, der beim kalten Abdecken des Chlorkaliums noch zunimmt und so bis zu 1/2 Proc. anwachsen kann.

Gegenwärtig wird wohl nur das Wandsalz der Schoenitkrystallisation durch Abdecken mit kaltem Wasser auf Kalimagnesia zu gute gemacht, das Bodensalz aber durch Waschen mit ungenügenden Mengen 30 bis 50° warmen Wassers vielleicht mit Hülfe der S. 165 erwähnten Filterpressen von 45 mm Kuchendicke auf ein an Kaliumsulfat reicheres Product verarbeitet. Die hierbei entstehende Waschlauge bildet durch ihren Gehalt an Sulfaten des Natriums und Magnesiums einen werthvollen Zusatz beim Lösen des Kainits, die Lauge vom kalten Abdecken des Schoenits dagegen ein passendes Verdünnungsmittel für Rohlösung des Carnallits nach ihrer Trennung vom Löserückstande.

Ein directes Fällen des Schoenits aus der Kainitlösung durch Glaubersalz, wie das Patent Nr. 11 028 dies angab, ist im Großen wohl nicht zur Anwendung gekommen.

Auch Vorster und Grüneberg betrieben eine Zeit lang die Verarbeitung von Kainit zu Kalimagnesia, griffen aber wieder zu Chlorkalium und Kieserit, als die Kainitpreise erhöht wurden. Sie fanden, daß die Arbeit mit Kainit, da er vollkommen gelöst werden mußte, mehr Mutterlaugen ergebe als jene und daß bei der Verdampfung derselben leicht wieder eine Rückbildung von Chlorkalium aus Kaliumsulfat und Chlormagnesium stattfhabe.

Um dies zu verhindern, wurden sehr große, flache Pfannen angewandt, welche mit Schmauchfeuer betrieben, die Verdampfung bei einer unterhalb der Siedehitze liegenden Temperatur bewerkstelligten. Auch durch mechanische Evaporateurs, die durch Oberflächenverdunstung in der Flüssigkeit rotirender und durch abgehenden Dampf durchströmter hohler Kupferlinsen wirkten, verfolgte man dies Ziel, jedoch wurde die Verdunstung hierdurch wiederum sehr verlangsamt und kostspielig.

Die Staßfurter Chemische Fabrik, vormals Vorster & Grüneberg, wendet das Verfahren von Dupré und Hake an (D. R.-P. Nr. 6053). Hierfür muß der Kainit sehr fein gemahlen werden, da bereits ein Mahlproduct von 2 mm Korngröße durch Umrühren mit Bittersalzlösung bei gewöhnlicher Temperatur nur unvollkommen in Schoenit übergeführt wird. Dieses feine Mahlen vertheuert die Arbeit.

Der gemahlene Kainit wird am besten bei 20 bis 25° in einem Bottich mit Rührwerk mit kalt gesättigter Bittersalzlösung macerirt, welche unter Wegnahme des Chlornatriums und Chlormagnesiums die Ueberführung des Kainits in Schoenit vollbringt.

1 Gewthl. Kainit giebt hierbei 2 Gewthle. Lauge, die etwa 4 bis 5 Proc. Kaliumsulfat und 13 bis 14 Proc. Chlor enthält; es gehen demnach ungefähr 33 Proc. des Kaliumsulfats in Lösung über, aus der sie in rentabler Weise nur durch eine sich der Chlorkaliumindustrie anschmiegende Methode theilweise, aber jedenfalls nicht ohne Kosten, wieder zu gewinnen sind.

Zudem ist für die Verarbeitung von 3 bis 4 Gewthln. Kainit 1 Gewthl. Kieserit nöthig, ein Bedarf, der bei einer regelmäßigen großen Fabrikation bereits ein Steigen der Kieseritpreise veranlassen könnte; in Folge dessen arbeitet die Fabrik bislang auch immer noch mit nur einem Apparate, obschon das Verfahren an sich ein leidlich abgerundetes ist.

Ein Uebelstand der Methode liegt noch darin, daß beim Lösen des Steinsalzes in dieses eingeschlossene unlösliche Theile, wie etwa Anhydrit, ebenfalls beim Producte zurückbleiben und in um so höherer Proportion auftreten, je stärker man durch sorgfältiges Waschen dessen Quantität verringert. Man zieht deshalb auch vor, lieber einen geringen bis 3 Proc. ansteigenden Chlorgehalt (= 4,94 Proc. Chlornatrium) im Producte zu lassen.

R. Grüneberg (D. R.-P. Nr. 10754) verwendet sogar die reinere Substanz zur Darstellung des durch unlösliche Theile verunreinigten Productes.

Den eben beregten Uebelstand vermeidet das Verfahren von H. Grüneberg (D. R.-P. Nr. 18947), welches den Kainit mit einer gesättigten Chlornatriumlösung bei 80 bis 100° extrahirt. Die Chlornatriumlösung nimmt dabei etwa die Hälfte ihres Gewichtes an Schoenit auf und läßt denselben großentheils unverändert wieder auskrystallisiren. Eine dreimalige Behandlung soll zur Erschöpfung genügen, wobei ein schlammiger Rückstand von Chlornatrium nebst den unlöslichen Theilen hinterbleibt.

Die Mutterlauge der ersten Extraction, welche das Chlormagnesium enthält, wird zum Lösen von Rohcarnallit verwendet, die weitere Mutterlauge dient von Neuem zum Extrahiren.

Neu und originell ist das Verfahren von H. Precht (D. R.-P. Nr. 10 637 und Zusatzpatent Nr. 13 421), sowie der für dasselbe construirte Apparat Nr. 19 456.

Von der Idee ausgehend, unter Druck vielleicht das Magnesiumsulfat des Schoenits oder Kainits als schwer löslichen Kieserit abscheiden zu können, erhitzte Precht 3,6 kg Schoenit mit 5 Liter Wasser in einem Papinianischen Topfe bei 160°, wobei eine Lauge mit 2,4 Proc. Magnesiumsulfat und 13,5 Proc. Kaliumsulfat sowie ein aus dem Doppelsalz $K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O$ bestehender Salzabsatz gewonnen wurde (Chem. Industr. 1880, 419).

Beim Kainit tritt die analoge Zersetzung bereits unter einem Drucke von 1 Atmosphäre ein, geht aber noch glatter bei 2 bis 4 Atmosphären vor sich.

Dieselbe läßt sich hierbei in zweierlei Weise erreichen, je nachdem für die Zersetzung eine Salzlösung diente, die bei I. neben Chlornatrium, Schoenit und Chlormagnesium enthielt, bei II. aber aus einer gesättigten Chlorkaliumlösung bestand:

$$\text{I.} \quad 3\underbrace{(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2)}_{\text{Kainit}}$$

$$= 2\underbrace{(K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O)}_{\text{neues Doppelsalz}} + 2KCl + 2MgCl_2.$$

$$\text{II.} \quad 2(K_2SO_4, MgSO_4, MgCl_2)$$

$$= (K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O) + K_2SO_4 + 2MgCl_2.$$

Wird dieses Doppelsalz durch Waschen mit verdünntem Alkohol noch etwas gereinigt, so stellt dasselbe nach dem Trocknen bei 80° ein specifisch schweres, weißes, wenig hygroskopisches Krystallmehl dar, dessen chemisch gebundenes Wasser auch bei 150 bis 180° noch nicht entweicht.

Aus einer heißen wässerigen Lösung desselben krystallisirt Schoenit aus, indem der Ueberschuß von Magnesiumsulfat gelöst bleibt; beim Lösen in einer Chlorkaliumlösung wird unter weiterer Bildung von Schoenit nur Chlormagnesium abgespalten. Auch die Versuche einer theilweisen Lösung dieses Salzes in heißem Wasser, wobei man 10, 20 und 35 Proc. des angewandten Salzes ungelöst als Salzschlamm hinterließ, bewiesen durch die gleichmäßige Zusammensetzung des Salzrückstandes, in Vergleich mit einem bloßen Gemenge von Kaliumsulfat und Magnesiumsulfat, daß es sich um eine chemische Verbindung handle. Die procentische Zusammensetzung des Salzes siehe weiterhin.

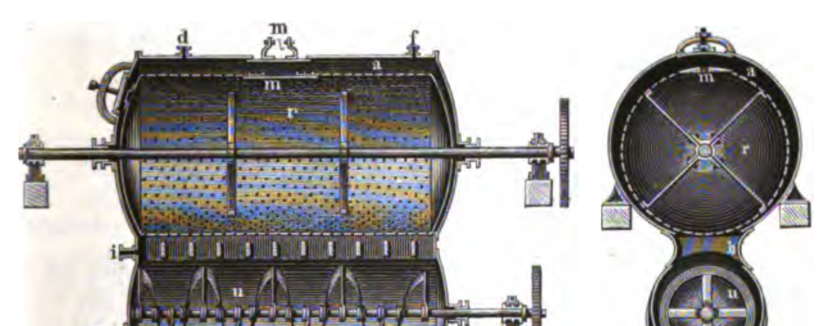
Die Trennung des gebildeten schlammig feinen Doppelsalzes kann entweder mit der Zersetzung des Kainits vereinigt werden oder nachträglich geschehen; für beide Fälle bringt Precht Zeichnungen zu Apparaten in Dingl. pol. J. **243**, 48. Der von ihm selbst angewandte Apparat, welcher von Beginn an gedient hat und auch jetzt noch ohne irgend welche Aenderung oder Erneuerung in dem Neustaßfurter Werke in Betrieb ist, wird durch Fig. 102 im Maßstabe von 1,8 cm = 1 m dargestellt.

Ein schmiedeeiserner, cylindrischer Oberkessel *a* von 2,5 m Länge und 1,4 m Durchmesser ist durch ein Zwischenstück und eine Anzahl dasselbe versteifender

Stehbolzen *h* mit einem Unterkessel *u* von nur 84 cm Durchmesser bei gleicher Länge wie der Oberkessel derart verbunden, daß das Ganze einen einzigen zusammenhängenden Hohlraum darstellt, der einem Druck von 6 bis 8 Atmosphären zu widerstehen vermag. Im Oberkessel findet sich, getragen durch eine mittelst Stopfbüchsen dampfdicht eingeführte Welle, ein Cylindersieb *r* aus kräftigem Eisenblech, welches noch mit Kupferblech ausgefüttert ist und dessen Wandungen durch eine große Anzahl 0,75 mm weiter Oeffnungen durchbohrt sind.

Im Unterkessel ist dagegen, gleichfalls durch eine Welle mit Zahnrad beweglich, eine zum Entleeren dienende Schnecke angebracht und die untere Hälfte desselben ist noch von einem die Heizung durch Dampf ermöglichenden Mantel *b* mit Dampfeinlaß *g* umgeben. Für den Betrieb werden durch das doppelte Mannloch *m* je 3000 kg Kainit in Stücken von 0,5 bis 5 cm Durchmesser in das Sieb eingetragen, darauf aber durch den Stutzen *d* so viel Zersetzungslauge

Fig. 102.



zugelassen, daß das Sieb eben etwas eintaucht. Nach dem Schlusse der Mannlöcher wird das Cylindersieb mit dem Kainit in langsam drehende Bewegung versetzt, gleicher Zeit aber durch den Stutzen *f* directer Dampf darauf gestellt.

Die Zersetzung beginnt bereits bei 1 Atmosphäre Druck, für den technischen Betrieb läßt man aber den Dampfdruck auf 2 bis 4 Atmosphären steigen, entsprechend 121,4 bis 145,4° C., weil dadurch eine schnellere und vollkommenere Zerlegung erzielt wird. Bei diesem Drucke reichen 30 Minuten hin, um den gesammten Kainit in jenes Doppelsalz überzuführen, welches bei seiner Schwere unter Form eines feinen Krystallmehles durch die Löcher des Cylindersiebes in den Unterkessel sinkt und sich dort ansammelt, während die durch Condensation und Salzaufnahme vermehrte Lauge in den Oberkessel steigt und hier das Steinsalz noch vollständiger von dem anhaftenden Doppelsalze frei wäscht.

Nach geringem Absetzen läßt man durch den Stutzen *i* einen Theil der klaren Lauge austreten, den man zum Nachwaschen reservirt, worauf man durch Oeffnen des den Stutzen *c* verschließenden Mannlochdeckels der übrigen Lauge und dem Salzbrei einen Abfluß in eine darunter befindliche Rinne gewährt.

Durch die Drehung der Schnecke und Nachhülfe mit einer kleinen Kratze wird diese Herausbeförderung noch unterstützt; darauf unter momentanem Schließen des Mannloches und Zulassen der abgesperrten klaren Lauge noch eine Reinigung der Wandung und der in der Flüssigkeit sich drehenden Schnecke vorgenommen. Erst nach der gründlichen Entfernung von Lauge und Doppelsalz werden dann die beiden Mannlöcher *m* geöffnet und unter langsamer Drehung das hinterbliebene Steinsalz mit Hülfe der Schnecke auf dem nämlichen Wege über eine untergeschobene Schurre hinweg entleert.

Durch die feinmehlige Beschaffenheit schließt das einen Schlamm darstellende Doppelsalz ziemlich viel Lauge sowie auch fremde Salze ein, die in feiner Form dem Kainit beigemengt waren.

Zwei Portionen derart im Großen gewonnener Producte I. und II. enthielten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.	Proc.
Kaliumsulfat	30,70	29,96	36,95	42,60	40,32
Magnesiumsulfat . . .	34,92	38,68	45,60	52,55	55,52
Wasser	20,78	19,43	17,45	4,85	4,16
Chlornatrium	6,85	7,53	—	—	—
Chlormagnesium . . .	5,50	3,50	—	—	—
Unlösliche Theile . . .	1,25	0,90	—	—	—
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

III. bringt die Zusammensetzung des im Kleinen durch Abpressen von der Lauge möglichst befreiten Salzes, IV. dasselbe bei 100° getrocknet und V. die theoretische Zusammensetzung des Doppelsalzes $K_2SO_4, 2MgSO_4 + H_2O$.

Nach dem Trocknen von I. und II. bei 100° hinterblieben nur noch 3,2 bis 3,5 Proc. chemisch gebundenes Wasser, welches auch bei 150 bis 180° nicht weiter entwich, so daß ein derart direct getrocknetes Product 35,9 bis 37,5 Proc. Kaliumsulfat enthalten würde.

Zur besseren Reinigung von Chlornatrium läßt man den Salzbrei aus der Rinne in vier der Reihe nach beschickte flach cylindrische Gefäße mit stehendem Rührwerk gelangen, worin er mit seiner Lauge noch etwas durchgerührt wird, ehe man ihn durch Absetzenlassen davon trennt. Hierin kann dann auch die das Doppelsalz in Schoenit überführende Behandlung mit kleinen Mengen Wassers vorgenommen werden, wobei das Rührwerk, einem etwas langen Keil der centralen Welle beweglich aufsitzend, nach jeder Unterbrechung durch Einführen eines Hebels in mit den Armen desselben verbundene Ringe momentan aus der Masse herausgehoben werden kann. Die von diesem Waschen erhaltenen Laugen dienen als Zersetzungslauge für eine folgende Operation, wozu auch Decklauge von der Chlorkaliumarbeit geeignet ist. Noch besser würden hierzu die vom Zersetzen des Schoenits mit Chlorkalium behufs Darstellung des Kaliumsulfats abfallenden Laugen verwendet, während die an Magnesiumsulfat reiche Lauge von der Zersetzung dieses Doppelsalzes zweckmäßig für die Gewinnung von Schoenit mittelst Chlorkaliums zu benutzen wäre.

Wenn demnach diese Methode unter gleichzeitiger Anwendung einer der anderen am besten rentiren würde, so wäre sie auch von hohem Werthe, falls es einmal nöthig werden sollte, geringergrädigen Kainit auf Schoenit oder Producte mit höherem Gehalte an Kaliumsulfat zu verarbeiten.

Die wie oben gesagt von dem Doppelsalz noch heiß klar abgeheberte Zersetzungslauge läßt Chlorkalium auskrystallisiren und wird im Uebrigen wie Mutterlauge von der Chlorkaliumfabrikation behandelt.

In Neustaßfurt werden in dem einen Zersetzungsapparate in neun Operationen täglich 27 000 kg Kainit zerlegt, wobei je $1/2$ Stunde auf die Entleerung und das frische Füllen entfällt.

Für die Gewinnung von 100 kg Kalimagnesia sind, abhängig von der Zusammensetzung der Zersetzungslauge, 250 bis 300 kg Kainit nöthig; ein Arbeiter genügt für die Führung dieses Betriebes.

Das D. R.-P. Nr. 29 223 von Jul. Fr. Loefaß stellt eine Imitation des Precht'schen Verfahrens dar, wobei durch Zerkochen mit wenig Lauge der in einem Kessel mit Siebboden befindliche Kainit in ähnlicher Weise, wenn auch jedenfalls viel unvollständiger, zerlegt und von dem über dem Siebboden bleibenden Steinsalze getrennt werden soll.

Wie Precht bereits angab, entsteht dieses Doppelsalz wohl überall, wo Kaliumsulfat mit überschüssigem Magnesiumsulfat aus einer Chlormagnesium in genügender Concentration enthaltenden Lauge ausgefällt wird.

M. Nahnsen (D. R.-P. Nr. 10 772) wollte durch Glühen unter Zersetzen von Chlormagnesium und Entweichen von Salzsäure den Kainit in eine zerreibliche, aus den Sulfaten des Kaliums und Magnesiums bestehende Masse überführen, die durch Sieben und Schlämmen mit einer gesättigten Salzlösung von dem dabei unverändert gebliebenen Steinsalze getrennt werden sollte. Als sich das Glühen für diese Zersetzung ungenügend erwies, wurde dann (D. R.-P. Nr. 24 744) Schmelzen des Kainits angewandt, wobei aber durch Begünstigung der Bildung von Natriummagnesiumsulfat wiederum die weitere Trennung erschwert wird.

Hier sind die Versuche der Verarbeitung des Kaluszer Kainits erwähnenswerth, über die von Pick (Muspr. techn. Chem., 3. Aufl., 3, 1322), sowie von Schwarz (Dingl. pol. J. 219, 345) und von Winkler Veröffentlichungen vorliegen.

Schwarz hatte zu seinen Versuchen noch ein Product, welches 21,66 Proc. Kaliumsulfat (50 Proc. Schoenit), daneben aber 24 bis 30 Proc. Chlornatrium und 13 bis 15 Proc. Chlormagnesium enthielt; Winkler fand die mittlere Zusammensetzung desselben nur noch zu:

Kaliumsulfat . . .	18,10 Proc.	= 51,64 Proc. Kainit,
Magnesiumsulfat . .	12,32 „	
Chlormagnesium . .	9,86 „	
Chlornatrium . . .	32,44 „	
Calciumsulfat . . .	2,78 „	
Thon und Sand . .	11,03 „	
Wasser	13,47 „	
	100,00 Proc.	

Der hohe Thongehalt dieses Productes brachte ein neues Hinderniß in die Verarbeitung desselben, indem ein die Extraction erschwerendes Zusammenbacken erfolgte; auch muß das Calciumsulfat einen Antheil des Kaliumsulfats als Doppelsalz zurückgehalten haben.

Das durch directes Lösen und Krystallisiren gewonnene Product enthielt neben 70 Proc. Schoenit immer beträchtliche Mengen schwefelsaure Natronmagnesia. Auch hier machte man die Erfahrung, daß die Mutterlauge nicht wieder zum Lösen zu verwenden sei, weil in Folge ihres Chlormagnesiumgehaltes die Neigung zur Carnallitbildung vorwaltete. Während des Verdampfens unter Kochen schied dieselbe Chlornatrium und wasserarmen Schoenit ab, bei einer unter 70° liegenden Temperatur verdampft, fiel nur Chlornatrium aus.

Aus den mit Chlornatrium gesättigten Lösungen krystallisirte beständig ein Salz mit 70 bis 75 Proc. Schoenit, welches kalt gewaschen nur sein halbes Gewicht an reinem Schoenit ergab. Wurde für die weitere Verarbeitung des letzteren auf Kaliumsulfat das Chlornatrium nicht vorher entfernt, so bildete sich mit Vorliebe das Doppelsalz $3(K_2SO_4) + Na_2SO_4$, das nach v. Hauer hexagonal krystallisirt und auch bei der directen Umsetzung von Natriumsulfat mit Chlorkalium entsteht.

Schwarz stellte Versuche des kalten Abdeckens zur Entfernung des Chlornatriumgehaltes an, konnte dabei trotz bedeutender Reduction der Gesammtmenge des Kainits den Schoenitgehalt nur von 51,4 Proc. auf 59,6 Proc. erheben, während gleicherzeit der Chlornatriumgehalt von 24 auf 21,8 Proc. und der Chlormagnesiumgehalt von 19 auf 8,6 Proc. sank, dagegen der Thongehalt von 5,6 auf 8,6 Proc. heraufkam.

Günstiger erschien der Zusatz von Gyps, wobei schwerlösliches Kaliumcalciumsulfat, nach Ditte (Compt. rend. **79**, 1254) K_2SO_4, $2CaSO_4 + 3H_2O$, nach Schwarz K_2SO_4, $CaSO_4 + H_2O$ entsteht, welches, getrennt durch Calciniren oder Lösen mit kochendem Wasser, zerlegt werden kann.

Precht (Dingl. pol. J. **241**, 458) fand, daß auch in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei dieser Fällung das Kaliumsulfat bis auf einen Rückhalt von 2,5 Proc. aus der Lösung niedergeschlagen wurde und daß die Zersetzung des erhaltenen Doppelsalzes auch schon durch Wasser von 15° C., aber immer nur so lange vor sich ging, bis die Lösung 2,5 Proc. Kaliumsulfat enthielt.

Reiner wasserleerer Schoenit würde sich demnach mit einem Verluste von nur 7,8 Proc. des Gesammt-Kaliumsulfats als Kaliumcalciumsulfat fällen lassen; ungünstiger stellt sich die Rechnung aber bei der Trennung und Zersetzung desselben, da der immer voluminöse Niederschlag bei gutem Abpressen in kleinen Mengen noch 18 bis 20 Proc. Wasser oder Lauge zurückhielt. Beim bloßen Abtropfen blieb $^1/_3$ der Fällungslauge beim Product und in Filterpressen würde man diesen Antheil auf 20 bis 30 Proc. reduciren können.

C. Hake (D. R.-P. Nr. 8021) will eine Carnallitrohlösung durch Gyps und Magnesiumsulfat auf Kaliumsulfat verarbeiten, wobei das Magnesiumsulfat die lösende Einwirkung des Chlormagnesiumgehaltes verhindern soll.

Auch bei der Zersetzung des Schoenits durch Kalkhydrat (D. R.-P. Nr. 8021 von Dupré & Hake) bildet sich dieses Doppelsalz, indem das Magnesium-

sulfat zu Gyps und Magnesia zerlegt wird und da nach Hoppe-Seyler Gyps mit Wasser auf 140° erhitzt unter Abgabe von 3/4 seines Krystallwassers in unlösliches krystallinisches $2 CaSO_4 + H_2O$ übergeht, versuchte Precht auch hier, durch Druck diese Verbindung zu bilden, was aber nicht gelang. Die Patentnehmer wollen daher durch Todtbrennen des Gypses diesen unlöslich machen.

Schwarz versuchte außerdem die Umsetzung des Schoenits mit Chlornatrium in der Kälte unter Abscheidung von Glaubersalz und fand, daß auch von Kaliumsulfat in dieser Weise ein Theil unter Bildung von Chlorkalium zersetzt wird.

Da die Zerlegung aber immer eine unvollständige bleibt, werden bei der Concentration der Laugen an Kaliumsulfat reiche Bühnensalze ausfallen, was durch die Verdampfung bei niederer Temperatur im Vacuum am ehesten zu verhindern sein wird, im anderen Falle aber eine nochmalige analoge Verarbeitung der Bühnensalze nöthig machen könnte.

Ein derartiges Verfahren käme etwa da in Frage, wo, wie in Aschersleben, ein dem Schoenit ähnliches Naturproduct (siehe S. 91) arm an Chlormagnesium, aber mit viel Steinsalz gemengt, vorkommt.

Vom Aschersleben Werk, wo eine bedeutende Einrichtung zur Gewinnung von Schoenit Mitte 1885 in Gang gekommen ist, verlautet noch nichts über die gewählte Methode, doch sollen nach D. R.-P. Nr. 32 392 die hierbei resultirenden Mutterlaugen zunächst bei niederer Temperatur im Vacuum, mit dem Beginne des Salzniederschlages aber bei Siedehitze weiter verdampft werden; auch sind Filterpressen für 45 mm Kuchenstärke zur Trennung und zum Waschen des Schoenits angeschafft worden (siehe den Nachtrag S. 375).

Zwei weitere Methoden, auf die Precht noch die Aufmersamkeit lenkt, bieten sich in der Fällung durch Ferrosulfat oder als Alaun.

Ferrosulfat schlägt aus einer Schoenitlösung Kaliumsulfat nieder, in Lösung bleibt Magnesium-Ferrosulfat, welches zur Zeit freilich ohne Anwendung ist, sich aber zum Desinficiren fäcaler Abgänge empfehlen würde.

Bei der Verwendung des Schoenits für die Alaunfabrikation könnte demselben noch eine seinem Gehalt an Magnesiumsulfat entsprechende Menge Chlorkalium zugefügt werden, welche ebenfalls als Sulfat verwerthet würde; die Abscheidung des Alauns wird durch das in der Mutterlauge bleibende Chlormagnesium nicht behindert.

In der Praxis hat sich diese Anwendung noch keine Anerkennung erworben, obgleich schon Clemm's Patent vom Jahre 1863 mit darauf gerichtet war. In dem reinen Schoenit stellt sich die Schwefelsäure zu theuer, so daß hier der Kieserit noch den Vorzug verdienen würde, in den rohen Producten dagegen stört der hohe Chlornatriumgehalt, weshalb man lieber ein Chlorkalium von mindestens 85 Proc. Reingehalt in Anwendung bringt.

Als Resultat der vorgeschilderten drei Fabrikationsbetriebe ist gegenwärtig eine Kalimagnesia im Handel, welche im calcinirten Zustande im Mittel 50 Proc. Gehalt an Kaliumsulfat und meist nur 1,5 bis 2 Proc. Chlor

(= 2,47 bis 3,29 Proc. Chlornatrium) enthält und von der 1883 und 1884 je etwa 7 Mill. Kilogramm, zumeist allerdings ans Ausland, verkauft wurden.

Welcher Vortheil dadurch der Landwirthschaft erwächst, spricht sich am besten im Vergleich der Zusammensetzung und Preise des früheren und jetzigen Productes aus, welche hier folgen:

	Kalimagnesia von Douglas in Proc.		Theoret. Zusammensetzung in Proc.		Gegenwärtige Producte
	krystallisirt	calcinirt	krystallisirt	wasserfr.	
Kaliumsulfat . . .	41,45	55,8	43,32	59,2	48 bis 52 Proc.
Magnesiumsulfat . .	28,54	38,5	29,83	40,8	32 „ 36 „
Wasser	27,71	2,0	26,85	—	3 „ 12 „
Chlornatrium . . .	2,30	3,1	—	—	1 „ 5 „
Gyps u. unlösl. Thle.	—	0,6	—	—	0,2 „ 5 „
	100,00	100,0	100,00	100,0	
	Wurde 1868 incl. Sack mit 14,5 Mk. per 100 kg berechnet.				Kostet 1885 incl. Sack 9 Mk., zuweilen auch nur 8 Mk. pr. 100 kg.

Gewinnung von Schoenit und Kaliumsulfat aus Chlorkalium oder Carnallit und Magnesiumsulfat oder Kieserit.

Bei Vorster & Grüneberg wurden die Versuche zu dieser Fabrikation, auf denen das früher erwähnte Patent von H. Grüneberg beruhte, zuerst 1864 in die Praxis übertragen, nachdem es gelungen war, bei der kalten Verarbeitung des Carnallits Kieserit als Absatz zu erhalten.

Damals wurden für die Umsetzung des Schoenits zwei Apparate (S. 144 beschrieben) für hohen Druck hergestellt, welche später für andere Zwecke in Anwendung kamen.

Die Gewinnung des Schoenits geschah zunächst durch Mengen heiß gesättigter Lösungen des Kieserits und Chlorkaliums in entsprechendem Verhältniß, wobei während des Erkaltens Schoenit auskrystallisirte.

Später zog Schmidtborn vor, die heiß bereitete Kieseritlösung auf trockenes und gesiebtes Chlorkalium zu geben, wodurch eine viel reichlichere Ausscheidung des Schoenits stattfand.

An Stelle des Chlorkaliums trat weiterhin zunächst der künstlich durch das Separirverfahren gereinigte Carnallit (S. 258), endlich aber auch gewöhnliches Carnallitrohsalz, dessen in normaler Weise ohne Mutterlauge bereitete Lösung

beim Einbringen in die Krystallisirkästen den ihrem Chlorkaliumgehalt entsprechenden Zusatz heißer Kieseritlösung erhielt. Letztere Lösung wandte Michels hierbei in einer Concentration von 350 kg Magnesiumsulfat per Cubikmeter an, während dieselbe bei 100° gesättigt 550 kg hätte enthalten können.

Das Ergebniß blieb immer das nämliche, daß sich während des Erkaltens namentlich an den Wandungen des Kastens Schoenit in harten, schief angesetzten Krystallen ausschied, die von den Arbeitern den Namen Sternsalz erhielten. Auch hier war das Bodensalz von Kochsalz und Natriummagnesiumsulfat stärker verunreinigt und wurde theils durch Abdecken, theils durch Umlösen zu gute gemacht, wobei die entstehenden Laugen für eine folgende Rohlösung dienten.

Nach H. Grüneberg sollte die Bildung des Schoenits nach der Formel:

$$2 MgSO_4 + 2 KCl = K_2SO_4, MgSO_4 + MgCl_2$$

erfolgen, Schmidtborn fand jedoch, daß es des reineren Productes und der günstigeren Arbeit halber besser sei, so viel Chlorkalium anzuwenden, daß Carnallit daneben entstand:

$$4 MgSO_4 + 6 KCl = 2(K_2SO_4, MgSO_4) + 2(KCl, MgCl_2);$$

auch anderweite Erfahrungen bestätigen dies Verhältniß, da ein Ueberschuß von Magnesiumsulfat nicht zur Umsetzung gelangt, sondern bei der Verdampfung wieder abgeschieden werden muß. Wird eine heiß gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat auf das in einem mit Rührwerk versehenen Gefäße befindliche Chlorkalium gegeben, so resultirt eine Lauge von 30 bis 32° B., die viel Chlormagnesium und wenig Chlorkalium enthält und am besten erst durch Waschlauge einer früheren Operation verdrängt wird, wobei die vom Schoenit ablaufende Lauge nicht über 26° B. haben darf. Besser wendet man gleich nur eine leicht gesättigte Lösung des Magnesiumsulfats an, die mit dem Chlorkalium unter dem Gange des Rührwerkes zu einem Salzbrei von Schoenit gesteht, der nach dem Ablaufen der Mutterlauge sich leicht durch kaltes Abdecken vollends reinigen läßt.

Wie S. 359 gesagt, wurde bei Vorster & Grüneberg die Verdampfung der Laugen in niederer Temperatur ausgeführt und ergab im übrigen die schon bei den Kainitmutterlaugen erwähnten Producte.

Die Verarbeitung des Schoenits zu Kaliumsulfat geschah von Schmidtborn in der Weise, daß die heiß gesättigte Lösung des Schoenits auf trockenes gesiebtes Chlorkalium gegeben wurde, wobei er annahm, daß die Umsetzung nach folgender Formel erfolge:

$$4(K_2SO_4, MgSO_4) + 6 KCl = 4 K_2SO_4 + 2(K_2SO_4, MgSO_4) + 2(KCl, MgCl_2);$$

Grüneberg glaubt, daß diese nach der Gleichung:

$$2(K_2SO_4, MgSO_4) + 6 KCl = 4 K_2SO_4 + 2(KCl, MgCl_2)$$

eintreten würde, wenn nicht die Gegenwart des Chlormagnesiums die vollständige Umsetzung behinderte (Wagner's Jahresb. 1868, 282 und 1869, 241; Chem. Ind. 1881, Nr. 4).

Nach ihm soll eine gesättigte Lösung von 402,28 Thln. Schoenit (2 Aequiv.) von 37° B. kochend auf fein krystallisirtes und gesiebtes Chlorkalium gegeben werden, welches 223,8 Thle. reines Chlorkalium (3 Aequiv.) enthält. Nach kurzer Zeit findet sich an Stelle des Chlorkaliums Kaliumsulfat vor und seine Abscheidung dauert während des Sinkens der Temperatur fort.

Bei 40° C. wird die Flüssigkeit möglichst rasch, am besten durch Centrifugen, von dem Kaliumsulfat getrennt, weil sie von da ab, aus der Zersetzung des Carnallits stammend, neben weiterem Kaliumsulfat auch Chlorkalium auskrystallisiren läßt.

Während des Verdampfens scheidet diese Lauge Schoenit ab und hinterher beim Erkalten Carnallit.

Hugo, der als Theilhaber der Firma Kevel, Lucke & Cie. 1873 diese Fabrikation betrieben hat, fand es noch günstiger nach der Formel:

$$2(K_2SO_4, MgSO_4) + 8KCl = 4K_2SO_4 + 2(KCl, MgCl_2) + 2KCl$$

zu arbeiten, wobei ein nachträgliches Ausfallen von Schoenit unterblieb und die Abscheidung des Sulfats, wohl dank seiner bei Gegenwart von Chlorkalium sehr verminderten Löslichkeit, eine vollständigere war.

Neben dem Kaliumsulfat, welches nach geringem Waschen 95 Proc. Reinheit erreichte, trat hier also nur ein Gemenge von solchem mit Chlorkalium auf, das sofort wieder mit in die Arbeit gelangte und eine Lauge, die verdampft, Carnallit, und aus diesem hochgrädiges Chlorkalium ergab.

Bei Vorster & Grüneberg wurde später, von Michels eingeführt, der krystallisirte Schoenit in cylindrischen Macerirgefäßen von 1 bis 2 cbm Inhalt mit einer kalt gesättigten Chlorkaliumlösung überlaugt, mit der er je drei Stunden in Berührung blieb. Diese Gefäße hatten nahe über dem eigentlichen Boden einen Lochboden, der mit Sackzeug überdeckt und unterhalb dessen ein Stutzen zum Ablassen der Lauge angebracht war. Die erste hierbei abgelassene Lauge wurde als abgenutzt betrachtet und der Verdampfung unterworfen. Die harten Schoenitkrystalle erlitten von oben her beginnend bei dieser Behandlung eine Umwandlung in feinkörniges Kaliumsulfat, die jedoch in den tieferen Schichten noch sehr unvollständig war. Nach dem Aufgeben einer zweiten Menge Chlorkaliumlösung resultirte bereits ein Kaliumsulfat von 70 bis 80 Proc. Reingehalt; sollte aber hochgrädige Waare hergestellt werden, so wurde noch ein- oder zweimal weiter überlaugt.

Für gewöhnlich sah man die Umsetzung als genügend an, wenn die am besten mit 18° B. aufgegebene Chlorkaliumlauge nur noch mit 21 höchstens 22° B. ablief; das Product wurde dann noch mit kaltem Wasser abgedeckt, worauf es meist noch einen Rückhalt von 5 bis 7 Proc. Magnesiumsulfat aufwies.

Die vom zweiten und dritten Maceriren abgehenden Laugen waren ungenügend ausgenutzt, dieselben dienten daher bei einer folgenden Operation als erste und zweite Decklauge, während die ausgenutzte erste Abgangslauge auf Carnallit verdampft wurde.

Die Verdampfung der bei der kalten Behandlung etwas größeren Menge von Laugen bildet eine Klippe dieser Fabrikation, die am besten durch Ausnutzung

derselben in anderen Fabrikationszweigen umgangen wird, wie dies bereits bei der Verarbeitung des Kainits gesagt wurde.

Zur Darstellung von 100 kg krystallisirtem Schoenit waren nach Michels nöthig, etwa:

366 kg Rohcarnallit von 16 Proc. Chlorkaliumgehalt,
230 „ Kieserit,
$3^1/_3$ hl Braunkohlen à 30 Pf. . . . . 1,00 Mk.
Arbeitslohn . . . . 1,80 „
Sonstige Unkosten, Zinsen u. s. w. . . . . 0,74 „

Zur Gewinnung von 100 kg Kaliumsulfat von 90 Proc. Reingehalt bedurfte derselbe etwa:

144,15 kg krystallisirten Schoenit,
46,7 „ Chlorkalium von 92 Proc. Reingehalt,
1,9 hl Braunkohlen à 30 Pf. . . . . . 0,57 Mk.
Arbeitslohn . . . . 0,34 „
Sonstige Unkosten, Zinsen u. s. w. . . . . . 0,40 „

Die Ausbeute betrug demnach bei der Darstellung des Schoenits 60,6 Proc. und bei der des Kaliumsulfats 81,9 Proc. von dem angewandten Kaliumsalz.

Hugo brauchte zur Bereitung von 100 kg Kaliumsulfat von 90 Proc. Reingehalt:

750 bis 775 kg Rohcarnallit mit 16 Proc. Chlorkalium,
500 kg Kieserit mit 60 Proc. Magnesiumsulfat,
8,8 hl Braunkohlen,
Arbeitslohn 4 Mk.

Die zu verdampfende Lauge betrug für den ersten Verdampf 0,4326 cbm (14 Kubikfuß), für den zweiten Verdampf 1,6686 cbm (54 Kubikfuß); in Summa war 0,9888 cbm (32 Kubikfuß) Wasser zu verdampfen, wobei eine Ausscheidung von Bühnensalzen nicht erfolgte.

Andrae & Grüneberg in Altdamm bei Stettin, welche für Zwecke ihrer Potaschefabrik bis 1879 Kaliumsulfat nach dieser Methode bereiteten, waren schon durch große Entfernung von Staßfurt zur Anwendung hochgrädigen Chlorkaliums gezwungen, aber gerade dieser Umstand, der durch das besondere Verfahren auch bei der Sulfatfabrikation von Wünsche & Göring statthatte, scheint zum guten Gelingen wesentlich beigetragen zu haben; bei ersterer Fabrik kam hierzu wohl noch ein an sorgfältige Handhabung gewöhnter Arbeiterstamm, der bei einer Großindustrie wie der Staßfurter nicht leicht zusammenzuhalten ist.

Die Darstellung des Schoenits geschah in einem höher aufgestellten, flach cylindrischen Gefäße, mit stehendem Rührwerk, worin das Chlorkalium unter Umrühren mit der nicht gesättigten Kieseritlösung kochend übergossen wurde. Der als Salzbrei abgeschiedene Schoenit war bei der Gegenwart nur geringer Antheile Chlornatriums sehr rein; derselbe wurde nach dem Erkalten in cylindrische Gefäße mit fein gelochten Doppelböden eingelassen, aus denen die Lauge unten zum

Ablauf gelangte und durch Aufgeben von bereits benutzter Decklauge noch vollends deplacirt werden konnte.

Unter jeweiligem mehrstündigem Verschluß der Abflußöffnung wurde der hinterbliebene Schoenit dann durch wiederholte Maceration mit einer mäßig gesättigten Chlorkaliumlösung in Kaliumsulfat übergeführt.

Sogenanntes geschleudertes Chlorkalium, welches bei geringem Chlormagnesiumgehalt feinpulverig war, aber harte Klumpen enthielt, war zu dieser Fabrikation nicht zu brauchen, weil es selbst für die Herstellung der kalt gesättigten Lösung Schwierigkeiten bereitete.

Bei der Reinheit ihrer Rohmaterialien wurden die während der Verdampfung der Laugen ausfallenden, aus Chlorkalium und Magnesiumsulfat (als Kieserit) bestehenden Salze sofort wieder verwerthet, indem letzteres durch kaltes Stehen mit ausgenutzter Macerationslauge in Schoenit umgewandelt, vorhandenes Chlorkalium aber durch Erwärmen mit Bittersalzlösung als Schoenit gewonnen wurde (D. R.-P. Nr. 4933).

Weggelassen wurde also, wie bei der Chlorkaliumfabrikation, nur eine concentrirte Chlormagnesiumlauge, die etwas mehr Chlornatrium als Chlorkalium zurückhielt.

Von einer vereinfachten Gewinnung des Chlorkaliums ausgehend (siehe S. 252), war die Firma Wünsche & Göring 1873 bis 1875 auf die Fabrikation des Kaliumsulfats gekommen, welches Wünsche damals mit wenig Mehrkosten als das Chlorkalium darstellen zu können hoffte.

Wie S. 276 gesagt wurde, hydratisirte derselbe den Kieserit durch Einweichen in Bittersalzmutterlauge und gewann so mit Leichtigkeit eine Bittersalzlösung, mit der das Chlorkalium unter Umrühren heiß überlaugt und in Schoenit umgewandelt wurde. Das durch jenes Schwemmverfahren dargestellte Chlorkalium ging dank seiner mikroskopisch feinen Vertheilung bereits kalt mit gesättigter Bittersalzlösung in Schoenit über, da es aber zwar wenig Kochsalz, dagegen etwa 12 Proc. Kieserit enthielt, so hinterblieb dieser großentheils beim Product. Deshalb löste Wünsche früher den Schoenit kochend auf und überlaugte mit dessen Lösung gut krystallisirtes hochgrädiges Chlorkalium, wobei das abgeschiedene Kaliumsulfat noch warm durch Centrifugen von der Mutterlauge getrennt und etwas nachgewaschen wurde. Später hat derselbe durch heißes Umlösen des hydratisirten Kieserits Bittersalz gewonnen und dieses mit der heißen Lösung des Chlorkaliums unter Umrühren in Schoenit übergeführt; der durch Waschen noch vollends gereinigte Schoenit wurde dann durch mehrmalige Maceration mit einer kalt gesättigten Lösung des Chlorkaliums in Kaliumsulfat umgewandelt.

Weiter hatte dieses Bittersalz aber noch den Zweck, beim kalten Zerrühren mit der ersten Macerationslauge einen Theil von dessen Chlorkaliumgehalt als Schoenit abzuscheiden oder diese Lauge diente auch wohl unter Erhitzen durch Zugabe von weiterem Chlorkalium und Bittersalz in geeignetem Verhältniß zur Gewinnung von Schoenit, bevor sie zur Verdampfung zugelassen wurde.

Der beim Lösen des schlammigfeinen Chlorkaliums sowie auch beim Umkrystallisiren desselben zur Gewinnung eines großkrystallinischen Chlorkaliums als Absatz hinterbleibende Kieserit ging nachträglich von selbst in Bittersalz und

theilweise in Schoenit über; mit dem Waschwasser vom Schoenit vereinigt, diente derselbe daher ebenfalls zur Darstellung neuen Schoenits, so daß meist nur die Mutterlauge von der Gewinnung dieses letzteren zur Verdampfung gelangte und nun an Chlormagnesium so angereichert war, daß sie nach genügendem Verdampfen direct Carnallit auskrystallisiren ließ.

Während der Verdampfung abgeschiedenes Bühnensalz konnte, wenn vorwaltend aus Chlornatrium bestehend, in kalt gesättigte Lösung gebracht, als Zersetzungslauge für den Rohcarnallit benutzt werden, als welche aber auch die vom erschöpfenden Waschen des nicht in Lösung gegangenen Carnallitrückstandes herrührende Lauge angewandt wurde.

Der jener Zeit noch geringe Consum von Kaliumsulfat drückte beim Ingangkommen dieser nicht unbedeutenden Fabrikation den Preis des Productes sehr rasch um 3 bis 4 Mk. per 100 kg herab, wodurch dieselbe als unrentabel wieder aufgegeben werden mußte.

Das gewonnene sehr feinkörnige Kaliumsulfat, welches in Centrifugen ausgeschleudert, aber nicht weiter getrocknet wurde, weil sonst beim Transport Verlust durch die Maschen der Säcke stattgefunden haben würde, enthielt:

	Anfänglich I.	Später II.	Wasserfrei berechnet I.	Wasserfrei berechnet II.
Kaliumsulfat . . .	89,2 Proc.	91,1 Proc.	95,8 Proc.	96,5 Proc.
Chlorkalium . . .	1,4 „	1,2 „	1,5 „	1,3 „
Chlornatrium . . .	0,2 „	— „	0,2 „	— „
Magnesiumsulfat . .	2,0 „	1,7 „	2,2 „	1,8 „
Unlösliche Theile . .	0,3 „	0,4 „	0,3 „	0,4 „
Wasser	6,9 „	5,6 „	— „	— „
	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.	100,0 Proc.

Hätte man das Chlor, soweit es nicht an Natrium gebunden war, dem Magnesium zugewiesen, so würde im wasserfreien Zustande I. 97,5 und II. 98 Proc. Kaliumsulfat enthalten haben.

Da die Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln bislang Kainit nicht auffanden, versuchten sie die Gewinnung des Schoenits mit der des Chlorkaliums zu combiniren, D. R.-P. Nr. 27404; anfangs 1885 war Wünsche dort wohl mit der weiteren Verfolgung des obigen Verfahrens beschäftigt.

Das für die Umsetzung des Schoenits durch kaltes Ueberlaugen nöthige, wiederholte Aufgeben einer Chlorkaliumlösung brachte sowohl Michels wie auch G. Kerner (nach persönlicher Mittheilung) zur Ueberzeugung, daß eine methodische Ausführung in einer Batterie von Macerirgefäßen das beste Resultat ergeben müßte.

G. Borsche (D. R.-P. Nr. 2173) glaubte bei einer derartigen regelmäßigen Verdrängung des entstandenen Chlormagnesiums durch kaltes oder mäßig warmes Wasser die gesonderte Darstellung des Schoenits ganz umgehen und diese Gefäße sofort mit abwechselnden Schichten oder einem Gemenge von Chlorkalium und Magnesiumsulfat oder selbst Kieserit chargiren zu können. Diese Idee bewährte sich hier jedoch noch weniger als bei einer früheren analogen Anwendung (siehe S. 207).

Zur Bildung des Schoenits würde es nöthig gewesen sein, ein erstes Mal mit heißem Wasser zu überlaugen, da im anderen Falle künstlicher Carnallit, durch das in mikroskopischer Feinheit aus ihm sich abscheidende Chlorkalium, noch günstiger als Chlorkalium in gewöhnlicher Form sich verhalten haben dürfte.

H. Precht, der durch eigene Versuche zur Ueberzeugung gelangt war, daß die Grüneberg'sche Methode, den Schoenit kalt zu überlaugen, von der größeren Menge zu verdampfender Laugen abgesehen, die einfachste Verarbeitung auf Kaliumsulfat darbiete, hat seinerseits einen Apparat erfunden (D. R.-P. Nr. 14 534), der diese Arbeit zu einer continuirlichen macht (Dingl. pol. J. 243, 48 mit Abb.).

Derselbe besteht in einem 7,2 m langen Kessel, dessen Boden der Hälfte eines Kreises von 2,28 m Durchmesser entspricht, während seine Wandungen senkrecht erhöht sind, so daß in der Mitte eine Tiefe von 2,8 m vorhanden ist. Dieser trogförmige Kasten ist der Quere nach durch verticale Scheidewände von 2,2 m größter Tiefe in sechs Abtheilungen getheilt, durch welche, in den beiden äußeren Giebelwänden mittelst Stopfbüchsen abgedichtet, wagerecht eine Welle hindurchläuft.

Die zum Boden central eingelegte Welle trägt für jede Abtheilung zwei Arme mit Querverbindungen, welche dicht auf dem Boden schleifend und die Scheidewand der nächsten Abtheilung fast berührend einen Löffel mitführen. Durch ein Zahnrad wird diese Welle in eine langsame Drehung versetzt und so der Inhalt der sechs Abtheilungen etwas durchgerührt, gleicher Zeit aber in langsamem Tempo nach einer Richtung hin aus einer Abtheilung in die nächstfolgende übergeschöpft. Es kommt dies so zu Stande, daß die Löffel bei ihrer kreisförmigen Bewegung um ein geringes über die Oberkante der Scheidewand gehoben werden und dort eine schräge Ausstülpung derselben vorfinden, auf welche sie ihren Inhalt auskippen.

In der Richtung dieser Vorwärtsbewegung wird der ersten Abtheilung durch eine Schnecke continuirlich frischer Schoenit zugeführt, aus der letzten Abtheilung dagegen fertiges Kaliumsulfat in einen dort vorhandenen Trichter mit Schurre ausgeschöpft.

In dieser letzten Abtheilung läuft fortwährend eine Chlorkaliumlösung zu, welche durch nahe dem oberen Rande in den Scheidewänden vorhandene Löcher von geringem Durchmesser in der umgekehrten Richtung des Salzes aus einer Abtheilung in die andere übertritt und am hinteren Ende durch ein Drahtgewebe hindurch zum Ablauf kommt.

Diese verlängerte gleichmäßige Berührung der Lauge mit dem Salze, welche den frischen Schoenit mit der fast erschöpften Lauge, dagegen das fast fertige Kaliumsulfat mit frischer Chlorkaliumlauge zusammenkommen läßt, bewirkt eine vollständige Umsetzung und andererseits eine möglichst gute Ausnutzung der Chlorkaliumlauge.

Durch eigene Versuche fand Precht, daß eine bei 50° C. gesättigte 30 procentige Chlorkaliumlösung die Umsetzung am besten bewirkt und dabei nur 1,5 Proc. Kaliumsulfat in Lösung aufnimmt. Es kamen bei dem Vorgange $^2/_3$ des Chlorkaliums zur Verwerthung, während $^1/_3$ desselben in der ablaufenden

Lauge neben 16 Proc. Chlormagnesium und wenig Kaliummagnesiumsulfat enthalten war. Daß die Umsetzung bis zur Bildung von Carnallit vorschreite, glaubt Precht nicht annehmen zu dürfen (Dingl. pol. J. **241**, 456).

Verarbeitung des Schoenits oder eines Gemenges von Chlorkalium und Magnesiumsulfat auf Kaliumsulfat durch Erhitzen in Oefen.

Die Zersetzung von Alkalichloriden durch Magnesiumsulfat in Glühhitze wurde schon früher mehrfach versucht, siehe S. 270; die vielfach angenommene Voraussetzung, daß überhitzter Wasserdampf auf die glühende Masse geleitet, die Reaction sehr begünstigen müsse, brachte Sprenger zu der Pat.-Anm. Nr. 27 965.

Precht versuchte experimentell die Einwirkung desselben auf ein Gemenge von Schoenit und Chlorkalium, wobei unter Gewinnung von Salzsäure Kaliumsulfat und unlösliches Magnesiumoxyd gebildet werden sollte.

Eine Einwirkung erfolgte bei dunkler Rothgluth nur, so lange die Masse eine poröse Beschaffenheit behielt; bei höherer Temperatur in die dünnflüssige, geschmolzene Salzmischung eingeleitet, hatte der Wasserdampf nach zweistündiger Einwirkung nur 22 Proc. der theoretisch erwarteten Zersetzung hervorgerufen, so daß diese Methode praktisch aussichtslos erschien.

Eine Reduction unter Anwendung von Kohle hatte schon Schwarz (Dingl. pol. J. **219**, 352) versucht und gezeigt, daß durch Glühen des Schoenits mit 1 Atom Kohle (4,1 Proc.) die Zersetzung nach der Gleichung:

$$2(K_2SO_4, MgSO_4) + C = 2(K_2SO_4) + 2MgO + 2SO_2 + CO_2$$

erfolge. Um eine rasche und vollständige Zersetzung des Doppelsalzes zu erreichen, ändert Precht, D. R.-P. Nr. 15 747, das Verfahren dahin ab, daß er durch Anwendung von 3 Atomen Kohle (12,2 Proc.) Kaliumsulfuret oder durch 4 Atome Kohle Kaliumbisulfuret bildet:

$$(K_2SO_4, MgSO_4) + 3C = K_2S + MgO + SO_2 + 2CO_2 + CO$$

und

$$(K_2SO_4, MgSO_4) + 4C = K_2S_2 + MgO + 3CO_2 + CO.$$

Diese Verbindungen wirken lebhaft zersetzend auf weiteren Schoenit ein, indem sie dessen Magnesiumsulfat unter Abscheidung von Magnesia zerlegen, in Kaliumsulfat übergehen und nebenher, wenn wasserfrei, beim Glühen schweflige Säure, wenn in wässeriger Lösung dagegen Schwefelwasserstoff entweichen lassen.

Die nämliche Reaction geht vor sich, wenn das geschmolzene Doppelsalz mit hinreichender Kohle direct zusammengebracht wird, zur vollständigen Abscheidung der Magnesia ist aber immer erforderlich, daß etwas Kaliumsulfuret entstanden sei, was aus der Färbung der Masse beim Erkalten zu erkennen ist.

Die Reduction wird in einem Flammofen aus Magnesiasteinen bei dunkler Rothgluth vorgenommen, wobei die Einwirkung bereits vor dem Schmelzen beginnt und die zähflüssige Masse dank der Gasentwickelung beim Erkalten locker

bleibt. Geschieht die Reaction unter Abschluß der Feuergase, so kann auch eine Verwerthung der schwefligen Säure stattfinden.

Die porösen Schmelzen werden mit kochendem Wasser ausgelaugt und durch eine Filterpresse von der hinterbleibenden Magnesia getrennt; aus der Lösung krystallisirt Kaliumsulfat, überschüssiges Kaliumsulfuret bleibt in der Mutterlauge.

Hat man die Zersetzung bis zur Bildung der Sulfurete des Kaliums getrieben, so kann man bei methodischem Auslaugen der unter Wärmeentwickelung sich lösenden Masse eine Lauge von 1,34 spec. Gew. (37° B.) gewinnen, während die Magnesia in compacter Form kaliumfrei hinterbleibt. Diese Lösungen, welche 60 bis 80 Proc. des gesammten Schwefels enthalten, ergeben bei der Einwirkung auf krystallisirten Schoenit Kaliumsulfat mit 10 Proc. Magnesiumoxyd, das bei seiner geringeren Schwere durch Schlämmen von dem krystallinischen Kaliumsulfat getrennt werden kann; beim Erwärmen entweichender Schwefelwasserstoff ließe sich leicht durch Verbrennen auf schweflige Säure oder Schwefelsäure verwerthen (Chem. Ind. 1881).

Nach dem D. R.-P. Nr. 31148 der Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall soll in einem mit Siebboden versehenen Gefäße der Wirkung von Dampf ausgesetzt gewesener Schoenit bei der geringsten Berührung in ein feines Krystallpulver zerfallen. Dieses soll darauf in mit reducirendem Feuer arbeitenden Oefen mit einer zur Reduction der an Magnesia gebundenen Schwefelsäure unzureichenden Menge Braun- oder Steinkohle erhitzt werden, so daß nur vom Magnesiumsulfat 90 oder 95 Proc. unter Freiwerden des Kaliumsulfats zersetzt werden (Chem. Ztg. 9, 657).

Nach Jos. Townsend, D. R.-P. Nr. 10641, sollten 56 Thle. Chlorkalium, 45 Thle. Magnesiumsulfat und 22 Thle. Kieselerde- oder Thonerdesilicat naß gemengt, dann zu Stücken getrocknet und zur Ueberführung in porösen Zustand in einem Muffelofen erhitzt werden. Durch weiteres stärkeres Erhitzen dieser Masse in flachen stehenden Retorten aus feuerfestem Material soll dann unter Zuführung überhitzten Wasserdampfes Kaliumsulfat und daneben kieselsaure Magnesia oder kieselsaure Thonerde gebildet werden, wobei das Gelingen gänzlich von der Erhaltung der porösen Beschaffenheit durch eine erst allmälige Steigerung der Temperatur von 470 bis auf 700° abhängt.

Hierzu bringt D. R.-P. Nr. 29307, Cl. 12 einen Apparat (Abbildung und Beschreibung in Dingl. pol. J. 255, 120), welcher die continuirliche Umwandlung der dabei entweichenden Salzsäure in Chlor (siehe S. 314) ermöglicht.

Das Aschersleben er Werk, welches diese Methode in die Praxis einzuführen beabsichtigt, hat selbst noch ein bezügliches Patent angemeldet und verfolgt den weiteren Zweck, das gewonnene poröse Kaliumsulfat in Potasche umzuwandeln, wozu Vogt, der eine Inhaber des unter Potasche erwähnten Patentes „Vogt und Figge“, gegenwärtig dort selbst thätig ist.

Hans Müller, in Firma Fr. Müller, Leopoldshall, läßt, D. R.-P. Nr. 32325, äquivalente Mengen von Magnesiumsulfat, Chlorkalium und Eisenoxyd oder besser 5 Thle. krystallisirten Schoenit mit 2 Thln. Chlorkalium von 90 Proc. Reingehalt und 1 bis 2 Thle. pulverisirte Kiesabbrände möglichst gut

mischen und in einem Sodaofen mit gußeiserner Schale zwei bis drei Stunden bei Glühhitze unter öfterem Durcharbeiten in Fluß erhalten.

Die gewonnene schwarzrothe Schmelze wird fein gemahlen und mit heißem Wasser oder besser Mutterlauge von Kaliumsulfat kochend ausgelaugt, wobei eine gesättigte Lösung von 24 bis 25° B. resultirt, aus der sich beim Erkalten Kaliumsulfat abscheidet.

Ein Theil der Mutterlauge von 19° B. dient zur nochmaligen kochenden Extraction, des im Wesentlichen aus Eisenoxyd und einer in Wasser schwer, in dieser Lauge aber gänzlich unlöslichen Magnesiaverbindung bestehenden Rückstandes; der Rest wird unter Benutzung der abgehenden Feuergase bis auf 25 oder 27° B. verdampft, wobei nochmals beträchtliche Mengen Kaliumsulfat zur Abscheidung gelangen.

Die dann übrig bleibende Mutterlauge kann mit Wasser auf 19° B. verdünnt von Neuem zur Extraction von Schmelze oder auch als Löselauge bei der Darstellung von Schoenit Verwendung finden.

Bei Zusatz von Kohle während des Schmelzvorganges würde man ein Analogon des Kopp'schen Verfahrens der Sodagewinnung vor sich haben (siehe Lunge, Sodaindustrie 302), wobei das Doppelsulfuret $Fe_2Na_2S_3$ entsteht.

Nachtrag zur Ascherslebener Fabrikation von Kaliumsulfat. Inzwischen ist, wie es S. 350 noch eingeschaltet wurde, in Aschersleben die Fabrikation von Kaliumsulfat in Gang gekommen, gleicher Zeit aber auch die S. 289 bereits erwähnte Gewinnung von Glaubersalz mittelst künstlicher Kälte.

Die von mir S. 290 vermuthete Beziehung zu Aenderungen in der Chlorkaliumgewinnung, dürfte vielleicht in noch engerer Weise für die dortige Fabrikation des Kaliumsulfats Geltung haben; deshalb sei an dieser Stelle zunächst noch etwas über diese Glaubersalzgewinnung eingefügt, wozu die Chem. Ztg. 9, 1672, eine kurze Beschreibung und eine Ansicht der von dem Internationalen Vacuum-Eismaschinenverein in Berlin gelieferten Vacuum-Kühlmaschine gebracht hat. Eine Windhausen'sche Luftpumpe erzeugt in dem liegenden cylindrischen, mit durchgehendem Rührwerk versehenem Kühler ein Vacuum von 2 bis 3 mm absoluten Druckes, wodurch die angesaugte Bühnensalzlösung von 30° B. auf — 4 bis — 10° abgekühlt wird und reichliche Mengen Glaubersalz in kleinen Krystallen abscheidet. Eine Pumpe entnimmt continuirlich Theile des Gemenges von Lauge und Salz aus dem Cylinder und trägt dieselben mit —4° bis — 7° in eine Reihe nach einander beschickter Bassins ein, worin das Glaubersalz zum Absatz gelangt, während die überstehende Lauge nach dem Abhebern zum Vorkühlen der als Ersatz vom Kühler angesaugten Bühnensalzlösung dient, welche die Lufttemperatur von 17 bis 19° hatte. Die im Kühler erzeugten Dämpfe werden von einem neben demselben gelegenen, mit Schwefelsäure von 52 bis 60° B. gefüllten Behälter (Absorber) aufgenommen. Hierdurch erwärmt sich aber die Schwefelsäure und verliert an Dichte; unter 50° B. angekommen, würde sie sogar den weiteren Dienst versagen, wenn nicht ein Theil derselben fortwährend erneuert würde, indem eine Pumpe continuirlich die Säure einem Con-

centrator zu- und von hier mit 60° wieder in den Apparat zurückführt. Damit dieselbe vorher erst wieder abgekühlt sei, tauscht sie in einem zwischengeschalteten Röhrenapparat ihre Temperatur mit der kalten aus dem Absorber kommenden Säure aus, welche hierdurch ihrerseits vorgewärmt wird.

Für Zwecke der Brauereien läßt man die Luft des Gährkellers direct durch den Apparat circuliren, bis die gewünschte Abkühlung erreicht ist; für die Eisbereitung benutzt man eine Chlorcalcium- oder Chlormagnesiumlösung als Träger der Kälte, die den Kreislauf durch den Apparat macht und in welche in einem besonderen Behälter, die lang cylinderförmigen oder dünn plattenförmigen Gefäße zum Gefrieren des Wassers eingehangen werden.

Hier wird die Kälte für die Krystallisation des Glaubersalzes absorbirt und bei der gegenwärtigen Production von täglich 15 000 kg Glaubersalz soll der Kraftbedarf für Luft- und Laugenpumpen einen Aufwand von circa 5 bis 6 Pferdekräften (*e*) und einen Kohlenverbrauch von „kaum mehr als“ 4 bis 5 kg Kohle für 100 kg auskrystallisirtes Glaubersalz betragen.

Bezüglich des Eingreifens in die Kaliumsulfatgewinnung möchte ich annehmen, daß der unreine Schoenit der Rohkrystallisation (s. S. 358) unter den günstigen Bedingungen, welche die Absüßung in einer Filterpresse gestattet, durch mäßig warmes Wasser in Kaliumsulfat und eine vorzugsweise das Magnesiumsulfat haltende Lösung getrennt wird. Diese Lösung ist es, welche nebst dem chlornatriumreichen Bühnensalz von der Verdampfung der Chlorkaliumlauge und dem magnesiumsulfatreichen Bühnensalz von der Verdunstung der Schoenitlaugen zur Herstellung der Bühnensalzlösung von 30° B. dient, welche der obigen Glaubersalzfabrikation zu Grunde liegt. Die vom Glaubersalz abgeheberte Mutterlauge, welche neben Chlormagnesium angesammeltes Kaliumsalz enthält, wird bei der Chlorkaliumarbeit zu gute gemacht, indem man dieselbe zur Herstellung von Carnallit-Rohlösungen verwendet. Eine projectirte, bedeutende Erweiterung der Glaubersalzgewinnung soll wahrscheinlich zur Complettirung dieses Kreislaufs dienen, so daß in Zukunft sämmtliche Chlorkaliummutterlauge verdampft und lediglich die erschöpfte Endlauge der Chlorkaliumarbeit weggelassen, vielleicht aber sogar der Klärschlamm der letzteren mit in diese Aufarbeitung hereingezogen werden könnte, was eine namhafte Ersparniß an Rohmaterial herbeiführen müßte.

Die Verunreinigung des derart gewonnenen Kaliumsulfats wird nur in unzersetzt hinterbliebenem Schoenit bestehen, das Product sich also namentlich für den landwirthschaftlichen Gebrauch empfehlen, der auch zunächst allein einer größeren Ausdehnung fähig sein dürfte.

Gewinnung von Kaliumsulfat und Salzsäure aus Chlorkalium und Schwefelsäure.

Der größere Bedarf an Kaliumsulfat hing immer wesentlich von dem Verbrauch für Potasche ab und da solche früher aus anderen Quellen genügend vorhanden war, wurde dasselbe zeitweise geringer bewerthet als das Chlorkalium. (Siehe S. 100 bis 104, auch 112 und 114.)

Vorster & Grüneberg in Cöln haben in Kalk für Zwecke ihrer Potaschefabrik von 1863 ab Kaliumsulfat auf diesem Wege dargestellt und 1868 auch in Staßfurt diese Fabrikation eingerichtet, wo dieselbe aber von der Staßfurter Chemischen Fabrik als späterer Inhaberin wegen Beschwerden der Nachbarschaft Mitte der siebziger Jahre wieder aufgegeben wurde.

In Norddeutschland hat die chemische Fabrik Pommerenzdorff wohl von 1867 ab in gleicher Weise Kaliumsulfat für Zwecke der Potaschefabrikation gewonnen.

Für Frankreich ließ die Fabrik von Tilloy, Délaune & Cie. in Courrières von 1868 ab, der dort billigeren Schwefelsäure halber, bei Jules Leirens in Gent Chlorkalium durch Schwefelsäure zersetzen und mit 1869 beginnend hatte auch die englische Fabrik von Wm. Jones & Cie. in Middlesbrough-on-Tees diese Arbeit aufgenommen.

Von ihr wurde zuerst ein mechanisch arbeitender Sulfatirungsofen eingeführt, den auch Vorster & Grüneberg annahmen, später aber zu Gunsten des vollkommeneren Mactear'schen Ofens aufgaben, wodurch letztere Firma bis heute an der Spitze dieser Fabrikation geblieben ist, obgleich seit Mitte der siebziger Jahre in Deutschland noch mehrere andere Potaschefabriken entstanden sind, welche ihren Bedarf an Kaliumsulfat selbst bereiten.

In welchem Grade sich das neuerer Zeit für die Herstellung von Natriumsulfat aufgetauchte Verfahren von Hargreaves, wonach die Umsetzung des Alkalichlorids an Stelle von Schwefelsäure direct durch gasförmige schweflige Säure geschieht, für Kaliumsulfat empfiehlt, bedarf noch besonderer Feststellung, doch scheint dasselbe am vortheilhaftesten bei einer Großproduction, die für Kaliumsulfat nicht so leicht wie für Natriumsulfat unterzubringen ist; so hat die

Rio-Tinto-Gesellschaft in Marseille für eine derartige Einrichtung Zersetzungscylinder von 6,6 m Durchmesser angewendet.

Als Rohmaterial dient hochgrädiges Staßfurter Chlorkalium oder soweit dies zu beschaffen, Schlempekohlechlorkalium, welches bei einem Gehalt von 8 bis 12 Proc. Kaliumsulfat weniger Schwefelsäure zur Umsetzung bedarf und wegen der im Allgemeinen leichteren Verarbeitung vorgezogen wird. Sehr schlecht läßt sich das schlammigfeine auf kaltem Wege aus dem Carnallit abgeschiedene Chlorkalium, sogenannte geschleuderte Waare zersetzen, weil die Einwirkung der Schwefelsäure zu heftig auftritt und doch, wenn harte Klumpen dabei sind, nicht bis ins Innere derselben vordringt. Nur für die continuirliche Arbeit im Mactear-Ofen ist die feinpulverige Beschaffenheit ebenso wenig von Nachtheil, wie ein hier und da vorkommender höherer Gehalt des Schlempekohlechlorkaliums an Carbonat.

Die Schwefelsäure wird von den Kaliumsulfatfabriken meist selbst gewonnen oder auch wohl von Hüttenwerken (Goslar, Mansfeld, Freiberg i. S.) bezogen, welche dieselbe als Nebenproduct in bedeutenden Mengen producieren und darum relativ billig abgeben.

Während für die Umsetzung des Chlornatriums wohl allgemein einer Schwefelsäure von 60° B. der Vorzug gegeben wird, eignet sich für Chlorkalium nach meinen Erfahrungen sowie nach denen von Jones und Leirens der zu heftigen Einwirkung halber besser eine Säure von 58° B.; Leirens versuchte auch noch wesentlich schwächere Säure, doch wurde dabei die Gußschale in viel kürzerer Zeit zerstört.

Auf nebenstehender Seite folgt nach Kolb (Bull. soc. ind. de Mulhouse, 1872, 209, 238, Dingl. pol. J. **209**, 268, Wagner's Jahresb. 1873, 250) eine Aufstellung über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure, der ich eine Rubrik für die Säure von 58° B. zugefügt habe. Das den Graden Baumé entsprechende specifische Gewicht nach Kolb wurde bereits S. 120 angegeben.

Kolb nimmt für die Schwefelsäure von 66° B. einen Gehalt von 100 Proc. Schwefelsäuremonohydrat an, in Wirklichkeit enthält aber eine Schwefelsäure, die an den gewöhnlich im Handel befindlichen Aräometern 66° B. zeigt, häufig wenig über 75 Proc. wasserfreie Schwefelsäure = 91,9 Proc. Monohydrat, weshalb es immer richtiger ist, sich nicht auf das Aräometer allein zu verlassen.

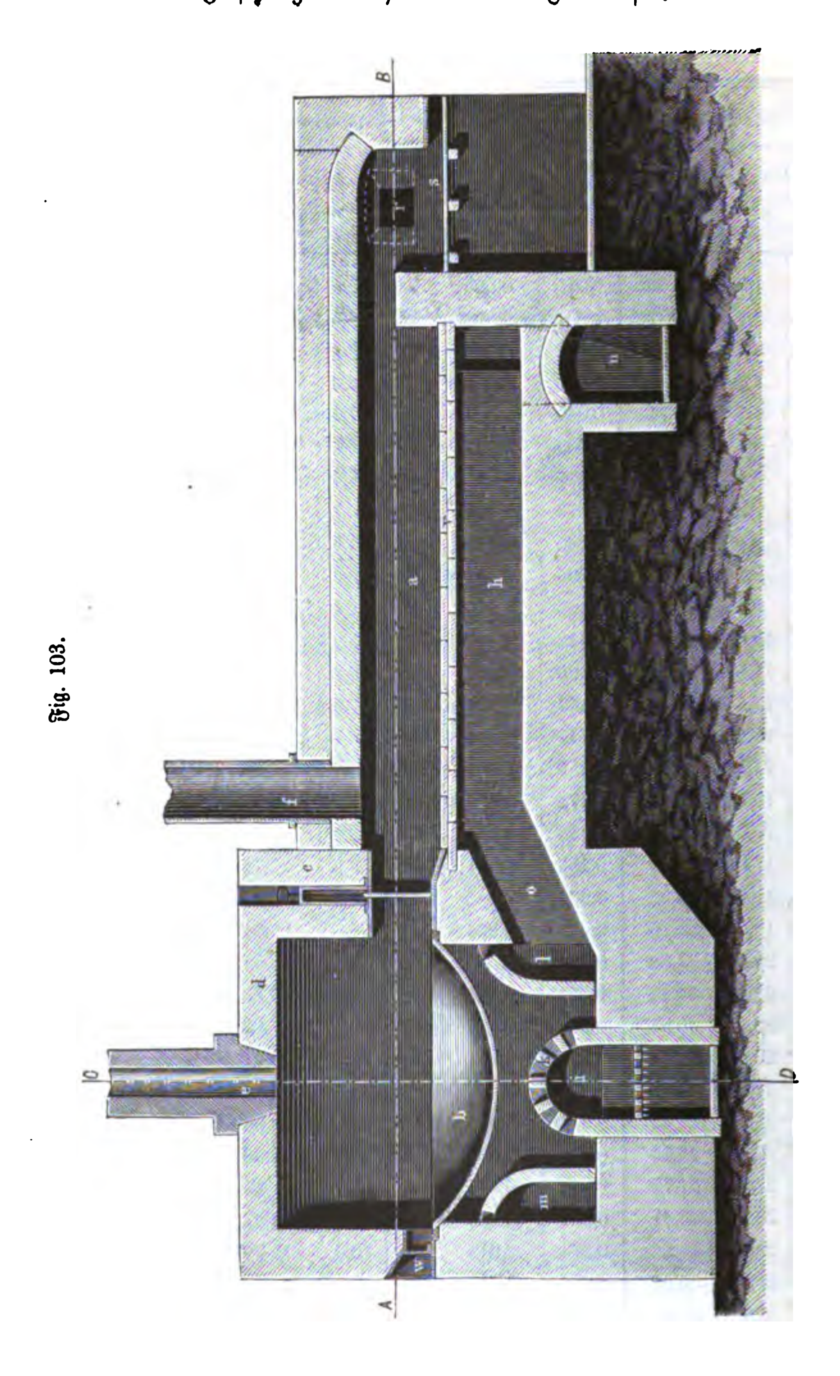
Beim Bezug der Schwefelsäure während des Winters ist darauf zu achten, daß nach Versuchen von Lunge (Ber. chem. Ges. **14**, 2650) eine Säure von 1,732 spec. Gew. (61° B.) bei — 8,5° und eine solche von 1,807 spec. Gew. (64,45° B.) bei — 9° gefriert, während Säure von 1,767 spec. Gew. (62,65° B.) bereits bei + 1,6° und solche von 1,79 spec. Gew. (63,75° B.) sogar bei + 4,5° schon erstarrt; noch schwächere oder stärkere Säure von 1,671 spec. Gew. (58° B.) oder 1,822 spec. Gew. (65,15° B.) war bei — 20° noch flüssig.

Die Umsetzung des Chlorkaliums durch Schwefelsäure schließt sich mit geringen Abweichungen eng an die analoge Verarbeitung des Chlornatriums an; bei der durch den Rahmen des Werkes gebotenen kurzen Fassung

Tabelle über den Säuregehalt der wässerigen Schwefelsäure bei 15°.

Grade nach Baumé	100 Gewichtsthle. enthalten		1 Liter enthält in Kilogr.		Grade nach Baumé	100 Gewichtsthle. enthalten		1 Liter enthält in Kilogr.	
	SO^3	Säure von 58°	SO^3	Säure von 58°		SO^3	Säure von 58°	SO^3	Säure von 58°
1	1,5	2,46	0,015	0,025	34	32,8	53,79	0,429	0,704
2	2,3	3,77	0,023	0,038	35	33,9	55,60	0,447	0,733
3	3,1	5,08	0,032	0,052	36	35,1	57,56	0,468	0,768
4	3,9	6,40	0,040	0,066	37	36,2	59,37	0,487	0,799
5	4,7	7,71	0,049	0,084	38	37,2	61,01	0,505	0,828
6	5,6	9,18	0,059	0,097	39	38,3	62,81	0,525	0,861
7	6,4	10,50	0,067	0,110	40	39,5	64,78	0,546	0,895
8	7,2	11,81	0,076	0,125	41	40,7	66,75	0,569	0,933
9	8,0	13,12	0,085	0,139	42	41,8	68,55	0,589	0,966
10	8,8	14,43	0,095	0,156	43	42,9	70,36	0,611	1,002
11	9,7	15,91	0,105	0,172	44	44,1	72,32	0,634	1,040
12	10,6	17,84	0,116	0,190	45	45,2	74,13	0,657	1,077
13	11,5	18,86	0,126	0,207	46	46,4	76,10	0,681	1,117
14	12,4	20,34	0,137	0,225	47	47,6	78,06	0,706	1,158
15	13,2	21,65	0,147	0,241	48	48,7	79,87	0,730	1,197
16	14,1	23,12	0,159	0,261	49	49,8	81,67	0,754	1,237
17	15,1	24,76	0,172	0,282	50	51,0	83,64	0,780	1,279
18	16,0	26,24	0,183	0,300	51	52,2	85,61	0,807	1,323
19	17,0	27,88	0,196	0,321	52	53,5	87,74	0,836	1,371
20	18,0	29,52	0,209	0,343	53	54,9	90,04	0,867	1,422
21	19,0	31,16	0,222	0,364	54	56,0	91,84	0,894	1,466
22	20,0	32,80	0,236	0,387	55	57,1	93,64	0,922	1,512
23	21,1	34,60	0,251	0,412	56	58,4	95,78	0,954	1,565
24	22,1	36,24	0,265	0,435	57	59,7	97,91	0,986	1,617
25	23,2	38,05	0,281	0,461	58	61,0	100,04	1,019	1,671
26	24,2	39,69	0,295	0,484	59	62,4	102,34	1,055	1,730
27	25,3	41,49	0,311	0,510	60	63,8	104,63	1,092	1,791
28	26,3	43,13	0,326	0,535	61	65,2	106,93	1,129	1,852
29	27,3	44,77	0,342	0,561	62	66,7	109,39	1,169	1,917
30	28,3	46,41	0,357	0,585	63	68,7	112,67	1,219	1,999
31	29,4	48,22	0,374	0,613	64	70,6	115,78	1,268	2,079
32	30,5	50,02	0,392	0,643	65	73,2	120,05	1,332	2,184
33	31,7	51,99	0,411	0,674	66	81,6	133,82	1,503	2,465

Fig. 103.



sei deshalb hier auf die eingehendere, mustergültige Darstellung jenes Zweiges in Lunge's Sodaindustrie verwiesen.

Die für die Zersetzung gebräuchlichen Oefen sind entweder für Handbetrieb, oder was neuerer Zeit mehr in Aufnahme gekommen, für Maschinenbetrieb eingerichtet; erstere lassen sich wieder in Flammöfen und Muffelöfen, letztere in solche mit operationsweisem und solche mit continuirlichem Betriebe unterscheiden.

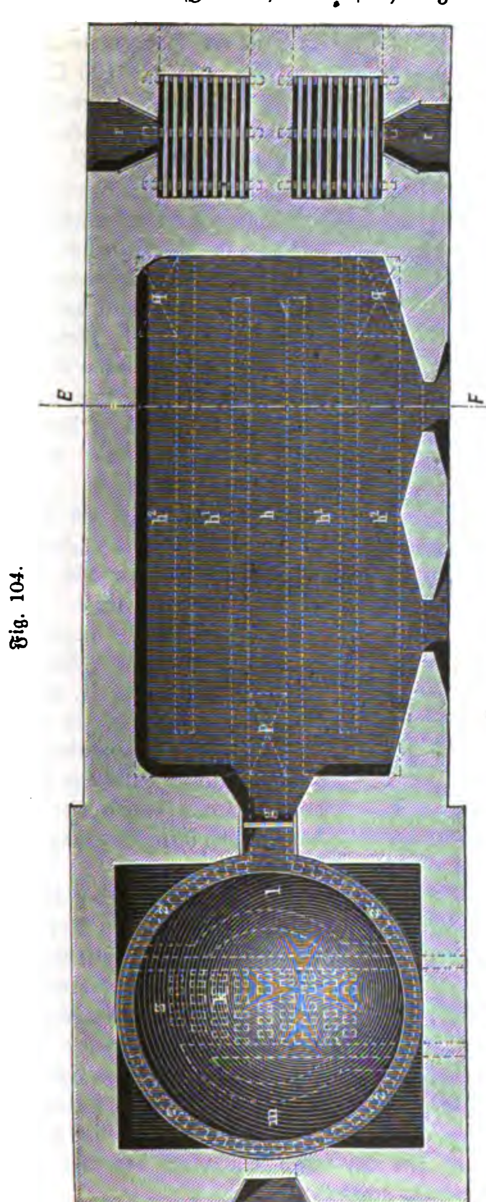


Fig. 104.

Bei der einfachsten Form des Flammofens durchströmt die Feuerluft den Calcinirraum und tritt dann sofort in den Pfannenraum, von wo aus sie mit der gesammten Salzsäure beladen durch eine Steinleitung oder ein weites gußeisernes Rohr den Condensationsapparaten zugeleitet wird. Hierbei wird eine hohe Production von Sulfat erzielt, bei der hohen Temperatur der Gase, die viel Wasser zur Condensation nöthig machen, aber eine schwache unreine Säure, die nur zum eigenen Gebrauch tauglich ist.

Besser ist es demnach auch hier, die leichter condensirbare und reinere Säure des Pfannenraumes von der unreineren $1/5$ bis $1/3$ der Gesammtsäure betragenden Ofensäure getrennt zu halten, weil letztere die Schwefelsäure zumeist als Anhydrid enthält und darum bei der Condensation nicht so leicht abgiebt. Auch hierbei wird

die Production an Sulfat eines Flammofens meist reichlich $^1/_3$ höher sein, als die eines Muffelofens von gleichen Dimensionen. — Im Maßstabe von 15 mm = 1 m bringen die Fig. 103 (a. S. 380) einen Flammofen in Längsschnitt, Fig. 104 im Grundriß nach der Horizontale *A B*, sowie Fig. 105 und 106 Querschnitte durch die Pfannenabtheilung und den Calcinirraum nach den Linien *CD* und *EF*.

Fig. 105.

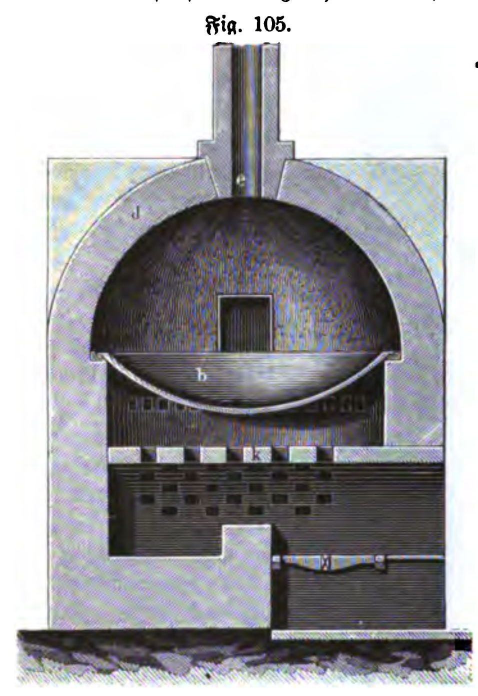
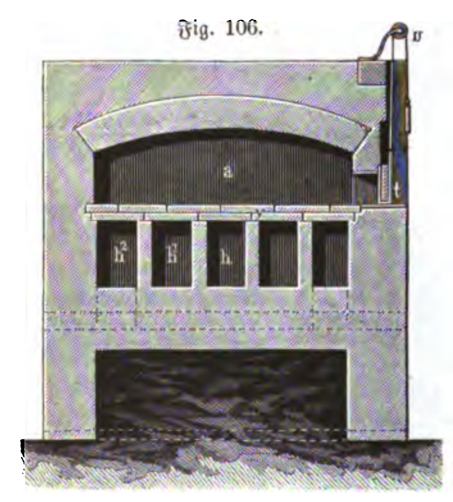


Fig. 106.



Der Calcinirraum *a* wird von dem Roste *s* mit Kohleneinwurf *r* geheizt und die Feuerluft entweicht nebst den aufgenommenen Salzsäuredämpfen durch das gußeiserne Rohr *f*. Die Pfanne *b*, welche von dem Gewölbe *d* umschlossen wird, hat ihre eigene Feuerung *i*, mit dem darüber geschlagenen netzförmig durchbrochenen Gewölbe *k*. Ihre Feuerluft wendet sich am Ende bei *z* noch links in den Zug *m*, der am Scheitel ebenfalls Vertheilungsöffnungen trägt. Ein abgeschlossener Zug *l* gegenüber sammelt durch gleiche Scheitelöffnungen dieselbe wieder, um sie durch den Canal *o* in die unter der Arbeitssohle verlaufenden Züge $h\,h^1\,h^2$ zu führen. Die Quadrate *p* und *q* deuten hier ihre Ankunft und ihren Weggang nach dem Fuchs *n* an.

Die Bearbeitung der in die Schale *b* eingetragenen Rohstoffe geschieht von der Arbeitsthür *w* aus und die Gase entweichen durch das dem Pfannenraume aufsitzende Sandsteinrohr *e*. Nach dem Hochziehen des den Calcinirraum von der Schale trennenden Schiebers *g* wird die dick gewordene Masse in letzteren übertragen und auf dessen aus einer doppelten Lage Chamottefliesen bestehender Sohle fertig gearbeitet.

Bei den **Muffelöfen**, Fig. 107 bis 110, im Maßstabe von 15 mm = 1 m, gelangt die Feuerluft von dem Roste *u* nach *c* oberhalb der Muffel *a*,

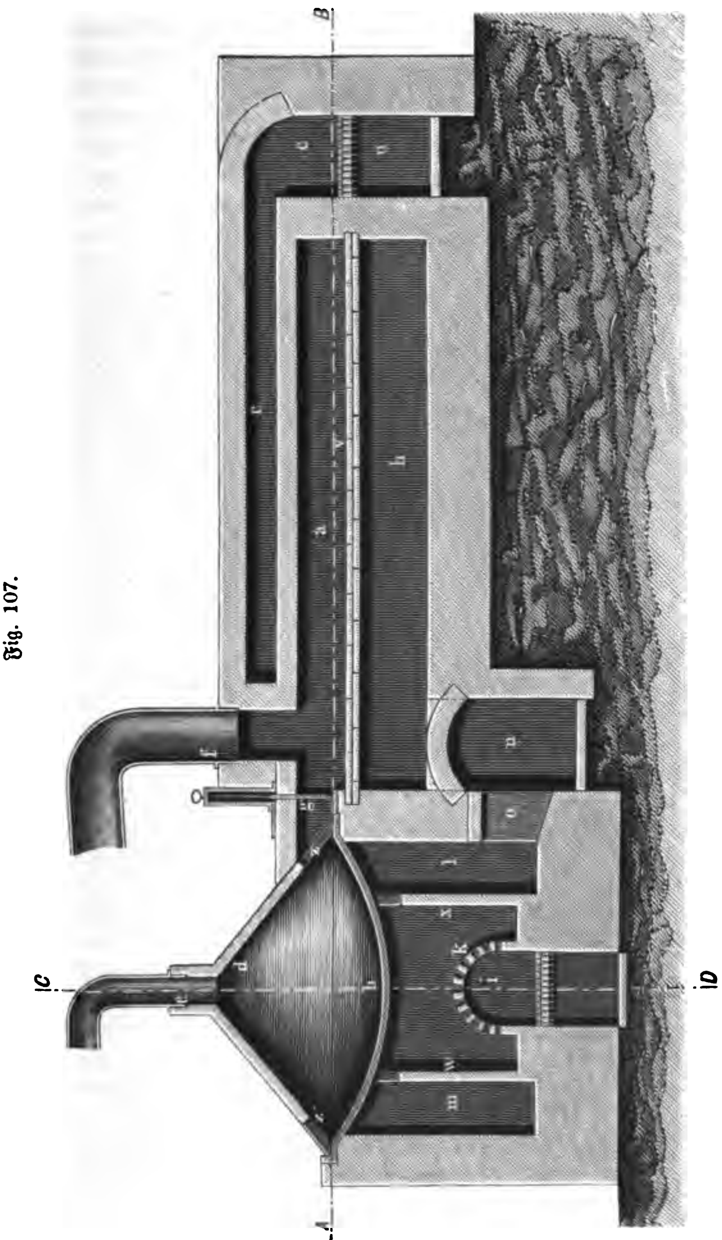


Fig. 107.

fällt darauf durch die in dem nach der Linie *AB* hergestellten Grundriß Fig. 108 sichtbaren Züge *p* unter die Calcinirsohle *v*, wo sie mehrere durch die Mauerzungen yy^1 getrennte Züge durchläuft, um durch *q* in den Fuchs *n* zu entweichen. Wie bei dem vorher skizzirten Flammofen hat auch hier die Pfanne eine besondere Feuerung *i* erhalten, welche durch die Oeffnungen in den Begrenzungsmauern *w* und *x* mit dem Vertheilungszug *m* und dem Sammelzug *l* in Verbindung steht; in Fig. 109 sind nur die Vorderkanten der Mauer *x* angegeben.

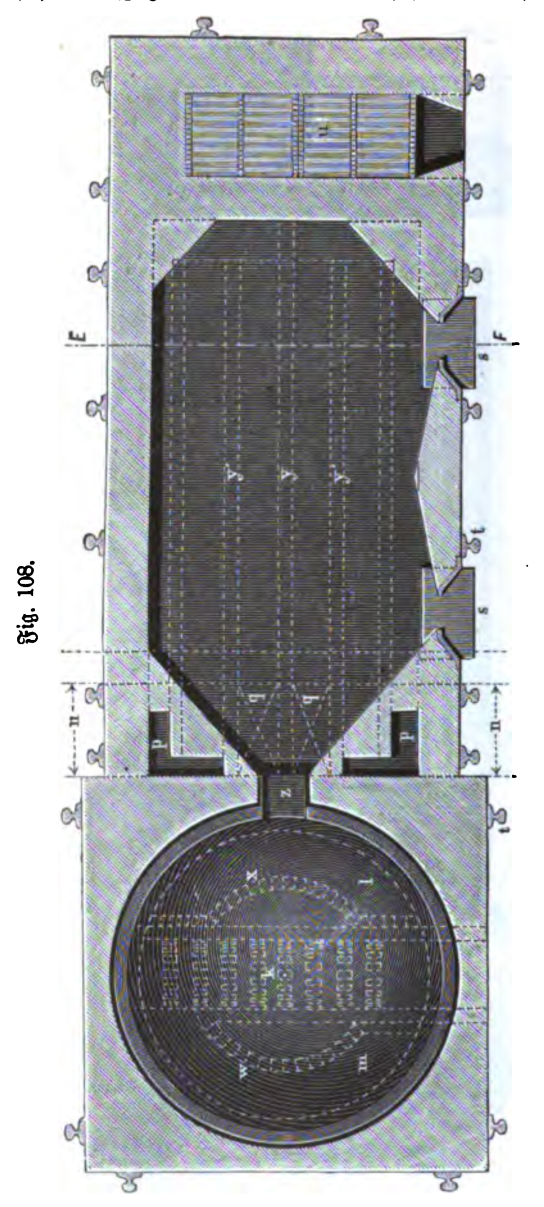


Fig. 108.

In Deutschland wird häufig die Abhitze der Muffelfeuerung zunächst unter die Sohle *v* und von da noch unter die Pfanne geleitet. Bei lebhaftem Zuge thut man auch dann noch gut, den Eintritt der Feuerluft mit einem durchbrochenen Gewölbe zu überdecken, welches bis über die Mitte der Pfanne hinausreicht und erst dort frei mündet. Ein Sammelzug, wie vorher angegeben, dient dann zur Wegführung nach dem Schornsteine. Diese Art der Heizung genügt vollkommen, wenn gleicher Zeit die Muffelgase den Pfannenraum durchströmen und mit den Pfannengasen vereinigt abgeleitet werden, was bei der niedrigeren Temperatur derselben eher angängig ist als bei Flammöfen; gleichwohl wird man es bei einer getrennten Pfannenfeuerung immer besser in der Hand haben, die Arbeit zu forciren und zu reguliren.

Als Decke des Pfannenraumes ist in Fig. 103 ein solides Tonnengewölbe gewählt, welches durch Oeffnen der eingesetzten Frontmauer die hier in einem eingemauerten Ringe hängende Schale immer leicht zugänglich macht, anderswo bildet auch eine Kuppel aus Gußeisen den Abschluß, welche auf einer mit der Arbeitsthür abschneidenden Ringmauer aufruht und durch einen Krahn leicht gehoben werden kann. In der Skizze 107 und 109 dient der nur an den Stellen der Arbeitsthüren Z weggehauene Rand der Schale selbst als Widerlager für das trichterförmige Gewölbe d, welches bei einem Wechsel der Schale also immer frisch hergerichtet werden muß, dagegen aber ein Entweichen von Salzsäuregas durch Ansaugen der Feuerzüge unmöglich macht. Die Wiederherstellung des Trichtergewölbes geht übrigens durch Anlehnen des 1/2 Stein starken Mauerwerkes gegen kegelförmig eingestellte schmale Bretter sehr rasch vor sich.

Fig. 109.

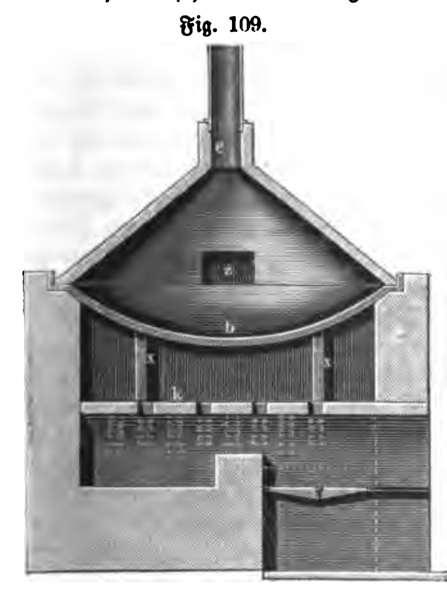
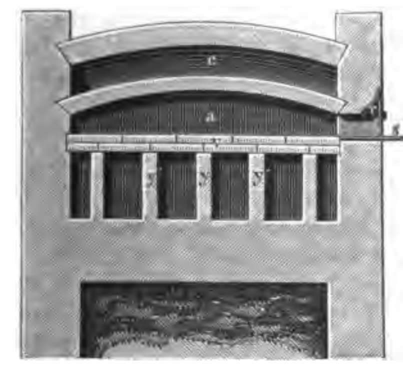




Fig. 110.



Das flache, die Muffel überdeckende Gewölbe war in der Staßfurter Chemischen Fabrik aus keilförmigen Chamottesteinen hergestellt, die bei 10 cm Länge und 15 cm Höhe unten 15,75, oben 16,5 cm Breite hatten und mit einem dünn angemachten Gemenge von feuerfestem Thon und Chamottemehl möglichst eng an einander gefügt wurden. Darüber hinweg streute man 1 cm hoch gemahlenen Löserückstand von der Chlorkaliumfabrikation, der nach kurzem Gebrauch die ganze oberste Schicht glasartig verschmolzen und so vollkommen gedichtet hatte. Diese Steine waren ebenso wie die Chamottefliesen von 5 cm Stärke und 47 cm im Quadrat, theilweise auch nur halber Breite, von der Buckauer Porcellanfabrik bezogen.

An anderen Orten giebt man auch dem Muffelgewölbe eine nach hinten zu abnehmende Stärke; das eigentliche Feuergewölbe wird immer aus auf den Kopf gestellten, feuerfesten Steinen bester Qualität ausgeführt. — Die gußeisernen Pfannen, welche des Springens halber nicht zu spröde, um der Säure gut zu

widerstehen, aber auch nicht weich sein dürfen, bedingen eine besondere Auswahl der Eisensorten für den über eine mit Lehm beschlagene alte Schale erfolgenden Guß; am besten bewährten sich solche von nicht zu feinkörnigem grauweißem Bruch, die nach der Abnützung bei der Zerkleinerung durch Auffallenlassen einer schweren Eisenkugel aus großer Höhe oft hohen Widerstand leisteten. Neu kosteten dieselben 1873 33 Mk. per 100 kg, abgenutzt und in Stücke zerschlagen wurden sie zu 15 Mk. zurückgenommen.

Die Tiefe der Schalen beträgt etwa $^1/_5$ von dem meist zwischen 2,7 und 3,3 m schwankenden Durchmesser im Lichten; bei einem Gewichte von 5000 bis 6500 kg nahm die Wanddicke in England bei besonderer Pfannenfeuerung vom Boden nach dem Rande hin von 12,5 bis 17,5 cm gleichmäßig bis auf 5 oder 7,5 cm, also um mehr als die Hälfte ab. In Staßfurt, wo die Abnutzung in halber Wandhöhe und zwar an der Stelle, wo unten die Abhitze der Muffelfeuerung eintrat, am stärksten war, hatten die nur 2000 bis 3000 kg wiegenden Schalen bei 2,5 m Durchmesser am Boden 6,5, am Rande 6,25 cm Wanddicke. Der eingemauerte Ring, in welchen die Schale mit einem Falz sich einsetzte, und der dazu dienen sollte, der besseren Ausnutzung halber, dieselbe etwa jeden Monat $^1/_4$ Drehung machen zu lassen, verkittete sich durch Ueberschäumen bald mit der Schale und begünstigte dennoch das Durchdringen der sauren Mischung und des Gases nach dem Feuerzuge.

Die Dauer der Schalen, welche man nach der Menge darin hergestellten Sulfats berechnet, wird für die starken englischen Schalen zu $1^1/_2$ bis 2 Mill. Kilogramm Natriumsulfat angenommen; für Kaliumsulfat darf man dieselben nur auf $^1/_2$ bis $^2/_3$ dieser Production anschlagen und in den dünnen Staßfurter Schalen wurde nur $^1/_4$ bis $^1/_2$ Mill. Kilogramm Kaliumsulfat producirt.

In Deutschland hat Blügel, D. R.-P. Nr. 4207, aus Chamottemauerwerk hergestellte Sulfatpfannen patentirt erhalten, welche sowohl für Handbetrieb wie Maschinenbetrieb die eisernen Pfannen ersetzen sollen.

Eine Beschreibung derselben mit Abbildung und sonstige diese Industrie betreffende Details siehe Dingl. pol. J. 233, 226.

Der Handbetrieb dieser Oefen geschieht gewöhnlich derart, daß man der Größe der Pfanne angemessen, um ein Ueberschäumen möglichst zu vermeiden und je nachdem man großen oder kleinen Chargen den Vorzug giebt, 250 bis 500 kg Chlorkalium mit der Schaufel in die geheizte Pfanne einwirft, gut ausbreitet und darauf die abgemessene, am besten vorgewärmte Schwefelsäure von 58 bis 60° B. mitten auffließen läßt. Die Masse wird dann rasch mit einer Krücke durchgerührt und bei geschlossener Arbeitsthür sich selbst überlassen, bis die erste stürmische Einwirkung vorüber ist. Am besten verarbeitet sich ein gleichmäßig grob krystallisirtes Product, während ein feinkörniges durch anfängliche lebhafte Einwirkung Ueberschäumen begünstigen, weiterhin sich aber dennoch schwer auf den Boden auflegen und aufbacken kann. Bei harten Klumpen bildet sich eine äußere Rinde von Sulfat, die das weitere Eindringen der Säure behindert.

Schlempekohlechlorkalium, welches viel Carbonat enthält, muß zunächst mit wenig Säure durchgerührt werden, um des Schäumens besser Herr zu werden.

Entgegen dem Chlornatrium, welches nahezu immer die gleiche Zusammensetzung hat, muß bei dem Wechsel in der Qualität des Chlorkaliums das zur Zersetzung nöthige Säurequantum oft verändert werden, da das im Staßfurter Product vorhandene Chlornatrium für 100 Thle. 68,42, Chlorkalium dagegen 53,62 Thle. Schwefelsäure (SO_3) beansprucht und bei Schlempekohleproduct neben Chlorkalium auch Alkalicarbonat in Betracht zu ziehen ist. Damit aber das, aus der Bestimmung des Chlors und etwaigen Carbonats unter Aufrechnung eines durch die Praxis für die gute Umsetzung als nöthig erkannten geringen Ueberschusses, hervorgehende Säurequantum auch immer genau zur Anwendung komme, ist es wichtig, durch ein bequem zugängliches Meßgefäß das exacte Abmessen zu erleichtern. Neben einem deutlichen, dem Inhalte des bleiausgeschlagenen Gefäßes entsprechenden Maßstabe, läßt man hier einen von außen mittelst eines Nagels befestigten Bleistreifen über den Rand hinweg soweit hinabreichen, daß die abzumessende Säure gerade sein unteres flach umgebogenes Ende berührt. Ebenso kann man auch immer die gleiche Menge Säure verwenden und das Gewicht des dafür nöthigen Chlorkaliums wechseln lassen, wobei man, um Fehlgriffe zu vermeiden, die für eine Partie nöthigen Gewichtsstücke in ein Leinensäckchen eingeschlossen dem Arbeiter übergiebt. Ueber dem Niveau des Meßgefäßes befindet sich ein größerer Behälter, dem die Säure durch einen Montejus mit rasch arbeitender Druckpumpe zugeführt wird. Zum Ablassen dienen angelöthete Bleistutzen, in deren Enden unter Dichtung mit Oelthonkitt Steinguthähne eingetrieben sind; letztere werden, um weniger zerbrechlich zu sein, mit dünnem Bleiblech umhüllt. Hat die Säure 60° B. und man wollte sie durch Mischen mit 2,8 Proc. Wasser auf 58° B. bringen, so kann dies am besten vor dem Einlassen in die Pfanne vorgenommen werden, weil es so zum Vorwärmen dient; keinesfalls darf es aber in der Pfanne selbst geschehen, die hierbei viel rascher zerstört werden würde.

Bei den von oben geheizten mechanischen Apparaten verdient vielleicht die Säure von 60° B. den Vorzug, weil dieselbe das Eisen immer noch weniger angreift als die von 58° B.

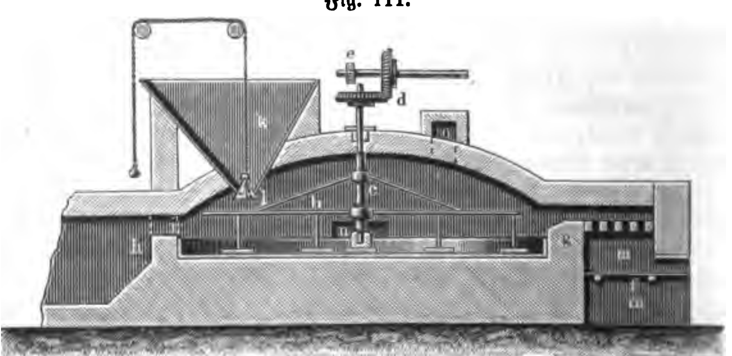
Unter öfterem Durchrühren, um Aufbacken oder Bildung von Krusten zu vermeiden, wird die Masse dann in der Schale bis zur breiigen Consistenz eingedickt und darauf mittelst einer der Rundung der Pfanne sich anschmiegenden etwas gewölbten Krücke nach dem rothglühenden Calcinirraume übergeschoben. Es ist von Vortheil, dies früh genug vorzunehmen und die Masse im hinteren Theile des Ofens lieber noch abdunsten zu lassen, um Zeit zur frischen Füllung der Schale zu gewinnen. Sind mehrere Oefen da, so helfen die Arbeiter einander, so daß die Masse, die dann dickbreiig sein darf, auch sofort ausgebreitet wird. Zur Erleichterung der Füllung ist es gut, wenn das Chlorkalium statt neben die Arbeitsthür der Schale in einen mit Conus verschlossenen Trichter, siehe Fig. 111 (a. f. S.), oberhalb des Ofens gebracht werden kann, was gleichzeitig durch Vorwärmen desselben von Nutzen ist.

In dem rothglühenden Calcinirraum wird die noch Chlorkalium neben Kaliumbisulfat enthaltende Masse unter öfterem, rechtzeitigem Bearbeiten mit Krücke und Krähl und Verhinderung der Bildung von Knollen oder Schmelzstücken vollends zersetzt, bis sie keine Dämpfe mehr entläßt. Bei Flammöfen ist

das Verjagen selbst eines größeren Säureüberschusses sehr leicht zu erreichen und die ein feinkörniges beim Herausziehen citrongelbes Pulver darstellende Masse zeigt nach dem Erkalten öfters schon eine braungelbe Farbe von zersetztem Eisensalz, sonst aber und namentlich bei Muffelöfen immer eine weiße Farbe mit einem Stich ins Gelbliche oder Grünliche.

Wo unter der Sohle des Calcinirraums keine Heizzüge vorhanden sind, hat man dort wohl auch überwölbte Räume vorgerichtet, die durch in das Gewölbe eingesetzte gußeiserne Rohre dicht hinter den Arbeitsthüren in den Calcinirraum münden und hier mit einem Gußplättchen überdeckt sind. Nach Wegnahme des Plättchens läßt man das fertige Sulfat dort hinuntersinken, wo es, ohne durch seine Dämpfe zu belästigen, auch noch etwas nachdunsten kann und erst kurz vor dem Fertigwerden der folgenden Partie durch eine vordere Thür mittelst eiserner Karren entleert wird. Am Ende jeder Schicht wird das fertig gewordene Sulfat im Beisein des Aufsehers gewogen und in einen verschlossenen Raum ein-

Fig. 111.



gebracht. Das nach dem Erkalten locker zusammengeballte pulverige Product darf weder harte Klumpen noch Schmelzstücke enthalten, die im Inneren schon durch das glasig krystallinische Gefüge eine mangelhafte Zersetzung kundgeben. Sind solche dabei, so werden sie am besten durch Sieben mittelst eines Durchwurfs getrennt, dann auf einem Kollergange oder durch ein Walzwerk zerkleinert und in jedes Mal nur kleinen Mengen wieder mit in die Schale eingegeben. Beim Sulfat der Muffelöfen begnügt man sich meist damit, wenn das unzersetzte Chlorkalium, ebenso wie die noch vorhandene freie Schwefelsäure 2 Proc. nicht übersteigt.

Ein Uebelstand dieses Handbetriebes beruht darin, daß der Ausfall des Productes von dem guten Willen und dem Geschick des Arbeiters viel abhängt und daß letzterer seinerseits bei ungünstiger Witterung wiederum oft in hohem Grade von den aus den geöffneten Arbeitsthüren herausdringenden, scharf stechenden Salzsäuredämpfen belästigt wird.

Bei den mechanischen Sulfatirungsöfen werden diese Uebelstände auf ein Minimum reducirt, weil die Arbeit in denselben fast immer bei geschlossenen Thüren vor sich geht. Fig. 111 stellt den Ofen von Jones und

Walsh im Maßstabe von 1 cm = 1 m dar. Von dem Roste *f* und Feuerraume *m* gelangt die Heizluft durch das durchbrochene Gewölbe und über die Feuerbrücke *g* hinweg in den überwölbten Raum, welcher die flache, meist aus Segmenten zusammengesetzte gußeiserne Schale birgt. Durch das Zahnrad *e* und das Vorgelege *d* wird die im Inneren des Apparates mit Blei umkleidete stehende Welle *c* herumgeführt. Dieselbe trägt kreuzweise vier wagerechte Arme *b* mit je zwei kräftigen schräg vorgreifenden Messern oder Pflügen, deren Stellung so angeordnet ist, daß sie sich gegenseitig ergänzen und den gesammten Boden beherrschen.

Aus dem Trichter *k* wird durch Herabsenken des Verschlußkegels *l* Chlorkalium und weiterhin durch ein Rohr die entsprechende Menge Schwefelsäure eingelassen, dann aber das Rührwerk in Gang gesetzt. Die anfänglich sehr lebhafte Salzsäureentwickelung leitet man durch *o* den Condensationsapparaten zu; sobald die Masse aber trockener und heißer wird, schließt man diesen Weg und läßt die Gase mit der Feuerluft durch den Canal *h* direct nach einem Condensationsthurme gehen. Das Sulfat wird hier automatisch vollständig zur Trockene gebracht und durch die Thür *n* läßt sich der Vorgang in jeder Phase beobachten.

Um die im Anfange mehr durch die Wirkung der Säure, später mehr durch die Hitze verursachte starke Zerstörung des Rührwerkes zu vermeiden und die Condensation der Salzsäure zu erleichtern, gestaltete Mactear diesen Vorgang zu einem continuirlichen, D. R.-P. Nr. 18 627 (siehe Dingl. pol. J. **246**, 191 und 384; siehe auch Lunge, Sodaindustrie 471, wo sich der Ofen in seiner ersten Anwendung zum Carbonisiren der Soda dargestellt findet).

Fig. 112 (a. f. S.) bringt den Ofen im Maßstabe von 1,2 cm = 1 m. Damit das Rührwerk die vom Feuer entfernteste Stelle einnehmen könne, ist der Herd selber drehbar gemacht worden, indem man denselben auf das eiserne Untergestell *d* mit Rädern *n* setzte, welche nach Art einer Drehscheibe auf einer kreisförmigen Schiene laufen.

Der gasdichte Abschluß wurde so erreicht, daß von der Eiseneinfassung des den Herd überragenden, fixen Gewölbes *a* kreisförmig eine Leiste in den ohne Unterbrechung um die Peripherie des Herdes herumreichenden, mit Sand oder Theer erfüllten Kasten *s* eingreift. Unterhalb dieses ringförmigen Kastens läuft gleichfalls mit dem Herde fest verbunden eine Zahnstange (Zahnkranz) um denselben herum, in welche das von dem Vorgelege *t* getriebene Kammrad *w* eingreift und so eine langsame Drehung der Sohle veranlaßt. In der Mitte dieser findet sich eine gußeiserne Schale *e*; der Raum rings um dieselbe ist mit Chamottemauerwerk ausgefüttert, welches die kreisförmigen Vertiefungen $c^1 c^2 c^3$ bildet. Hinter c^3 öffnet sich spaltförmig und von Gußeisen umfaßt die Abtheilung *o* zur Aufnahme des fertigen Sulfats.

Chlorkalium und Schwefelsäure werden continuirlich in genau entsprechendem Verhältniß in die centrale Gußschale des von *l* her über die Feuerbrücke *m* hinweg geheizten Ofens eingetragen, letztere durch das Rohr *f*, das Chlorkalium durch eine oberhalb des Rohres *i* mündende, vom Trichter *h* herkommende Schnecke. Ein über die Rolle *g* laufendes Becherwerk steht mit der Vorrichtung *k* in Verbindung, welche die Regulirung der für das Staßfurter Pro-

duct etwa 890 kg per Stunde betragenden Zufuhr an Chlorkalium in den Trichter *h* übernimmt.

Da die Pfanne *e* immer gefüllt bleibt und die neu hinzukommende Schwefelsäure und das Chlorkalium in der Mitte derselben sich mit dem schon

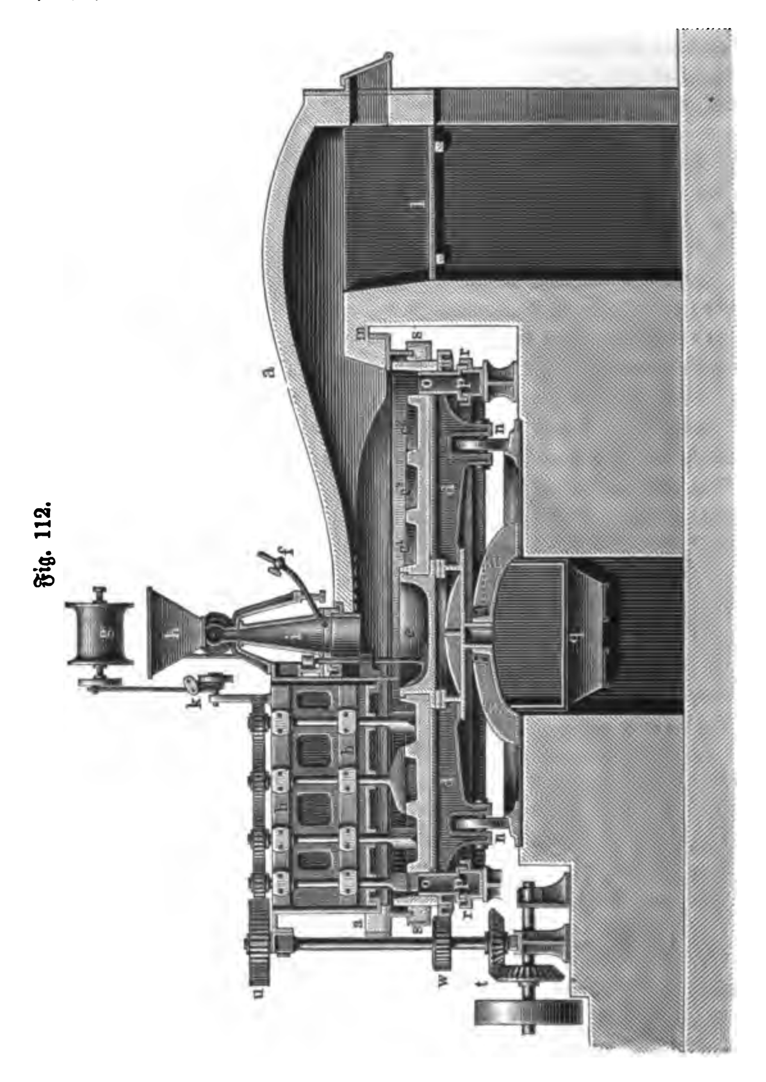


Fig. 112.

weiter gediehenen Producte mengen, so wird sie sehr wenig angegriffen, ein Vortheil, den Allhusen in Gateshead (Newcastle) bei Handbetrieb so zu erreichen suchte, daß er den Inhalt der Pfanne immer nur zur Hälfte nach dem Calcinirraume überschieben und je eine frische halbe Charge in die Pfanne nachgeben ließ.

Der stehende Rührer führt die Masse in dünnbreiigem Zustande über den Rand der Schale hinweg in die kreisförmigen Vertiefungen, in deren jeder die Bildung des Sulfats um einen Grad weiter vorwärts schreitet und der Rückhalt an Salzsäure immer geringer wird. Von dem Kammrade *u* in Drehung versetzt, verhindern hierbei die vier vom Rahmen *b* getragenen Rührer jedes Anbacken oder Zusammenballen der Masse. Aus der Vertiefung c^3 gelangt das pulverförmig gewordene Sulfat in fertigem Zustande continuirlich in die Abtheilung *o*, welche in den fixen Canal *p* eingreifend, es an diesen abgiebt. Auch hier wird durch die mit Sand oder Theer erfüllten Anhänge *r* zu beiden Seiten von *p* ein gasdichter Abschluß hervorgebracht; der Canal *p* aber führt das Sulfat mehreren Sammelbüchsen *q* zu, aus denen es durch Schieber vermittelt von Zeit zu Zeit entleert wird.

Die mit dem Salzsäuregas immer gleichmäßig beladene Feuerluft entweicht durch zwei gußeiserne Rohre zu beiden Seiten des fixen Rührwerkes, welches durch einen hier das Gewölbe vertretenden Einsatz von Gußeisen zunächst noch umhüllt und so nach Möglichkeit vor der Zerstörung geschützt ist.

Die Production dieses Ofens beträgt bei Vorster & Grüneberg etwa 1000 kg Kaliumsulfat pro Stunde, im Tage also 24 000 kg, während dieselbe für den Ofen von Jones und Walsh nur auf 7500 kg kam und bei den Oefen für Handbetrieb meist nur 2000 bis 5000 kg erreicht.

Je nach dem von Witterungsverhältnissen abhängigen, schlechteren oder besseren Zuge schwankt sie zwischen 22 500 kg und 25 000 kg Kaliumsulfat pro Tag.

Das Product enthält bei aufmerksamer Bedienung nur $^1/_2$ Proc. freie Säure (SO_3) und gleichviel unzersetztes Chlorkalium, doch kommen diese Zahlen öfters auch auf 0,7 bis 1 Proc. herauf.

Die Condensation der Salzsäure ist dabei eine so vollkommene, daß etwa 95 Proc. der theoretischen Menge gewonnen werden.

Für Natriumsulfat ist noch eine Anzahl anderer Ofensysteme in Anwendung gekommen, bei denen bald nur die Arbeit der Pfanne, bald nur die des Calcinirraumes mechanisch ausgeführt wird. Zu den letzteren gehört der Ofen von Larkin zu East Jarrow, dessen Calcinirraum eine mit Eisenplatten abgedeckte, flache Muffel von Kreisform darstellt, die der Regulirung der Hitze halber von unten und oben durch eine Anzahl kleiner Feuer erhitzt wird, deren Züge neben einander verlaufen und nach ihrer Vereinigung noch zum Heizen der Pfanne dienen (Journ. Soc. ch. Ind. 1885, 317).

Condensation und Gewinnung der Salzsäure.

Vom Moleculargew. 36,46 besteht das farblose salzsaure Gas (HCl) aus 97,26 Proc. Chlor und 2,46 Proc. Wasserstoff; sein Volumgew. ist 1,2596. Durch Kälte und Druck kann es zu einer Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei — 110° noch nicht erstarrt.

Wasser nimmt dasselbe unter Wärmeentwickelung auf, auch krystallisirter Borax, Bittersalz oder Glaubersalz absorbiren das Gas.

Nach H. Deicke absorbirt 1 ccm Wasser bei 0,76 m Barometerstand

		es entsteht eine Salzsäure von:	
und 0°	525,2 ccm HCl;	1,2257 spec. Gew.	und 45,148 Proc. HCl
„ 12°	471,3 „ „	1,2148 „ „	„ 43,277 „ „
„ 18°	451,2 „ „	1,2064 „ „	„ 42,344 „ „
„ 23°	435,0 „ „	1,2014 „ „	„ 41,536 „ „

Nach Roscoe und Dittmar (Gmelin-Kraut I, 2, 383) absorbirt 1 g Wasser unter constantem Druck von 0,76 m Barometerstand

bei 0°	0,825 g HCl	bei 32°	0,665 g HCl
„ 4°	0,804 „ „	„ 36°	0,649 „ „
„ 8°	0,783 „ „	„ 40°	0,633 „ „
„ 12°	0,762 „ „	„ 44°	0,618 „ „
„ 16°	0,742 „ „	„ 48°	0,603 „ „
„ 20°	0,721 „ „	„ 52°	0,589 „ „
„ 24°	0,700 „ „	„ 56°	0,575 „ „
„ 28°	0,682 „ „	„ 60°	0,561 „ „

An der Luft verliert die stärkere Salzsäure abhängig von der Temperatur mehr oder weniger von ihrem Gehalt und kommt bei 15° nach Bineau auf 25,2 Proc. Reingehalt, beim Kochen sogar auf 20,17 Proc. (nach Roscoe und Dittmar auf 20,24 Proc.), von welchem Grade ab sie mit einem Siedepunkte von 110° unverändert destillirt; schwächere Säure gelangt durch Verdampfen auf den nämlichen Grad.

Die Verbindung $HCl + 2H_2O$ scheidet sich beim Einleiten von salzsaurem Gas in concentrirte auf — 22° abgekühlte Salzsäure unter Steigen der Temperatur auf — 18° in Krystallen ab, die aus der Flüssigkeit genommen aber sofort schmelzen und rasch salzsaures Gas abgeben.

Spec. Gew. und Gehalt der wässerigen Salzsäure nach J. Kolb (Compt. rend. **74**, 337; Dingl. pol. J. **204**, 322; Wagner's Jahresb. 1872, 260).

Grade Baumé	Spec. Gew.	100 Thle. enthalten bei 0° HCl	100 Thle. enthalten bei 15°			
			HCl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1

Grade Baumé	Spec. Gew.	100 Thle. enthalten bei 0° HCl	100 Thle. enthalten bei 15° HCl	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Nach Kremers (Pogg. Ann. **108**, 115) ist die Veränderung im Volum einer Salzsäure, 19,5° C. als Normaltemperatur angenommen, die folgende:

Grade Celsius	Spec. Gew. 1,0401 Procentgehalt 8,9	1,0704 16,6	1,1010 25,5	1,133 35,8	1,1608 46,6
0°	0,99557	0,99379	0,99221	0,99079	0,98982
19,5°	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000	1,00000
40°	1,00707	1,00781	1,00877	1,00990	1,01063
60°	1,01588	1,01665	1,01794	1,01969	1,02108
80°	1,02639	1,02676	1,02791	1,02986	—
100°	1,03855	1,03801	1,03867	1,04059	—

Um das specifische Gewicht bei einem der angegebenen Grade unter oder über dieser Normaltemperatur zu finden, hat man das spec. Gew. bei $19,5^0$ nur durch das Volumen bei der betreffenden Temperatur zu dividiren. So würde eine Salzsäure von 25,5 Proc. HCl, die bei $19,5^0$ das spec. Gew. von 1,101 $= 13^0$ B. zeigt,

$$\text{bei } 0^0 \; \frac{1,1010}{0,99221} = 1,109 \text{ spec. Gew.} = 14,1^0 \text{ B.}$$

$$\text{„ } 100^0 \; \frac{1,1010}{1,03867} = 1,060 \text{ spec. Gew.} = 8^0 \text{ B.}$$

haben.

Boussingault (Compt. rend. 75, 593) und C. Hensgen (Ber. chem. Ges. 9, 1671) haben durch directe Versuche die Zersetzbarkeit verschiedener Sulfate durch HCl bei höherer Temperatur nachgewiesen. Siehe auch S. 349 und Chem. Ind. 1878, 14 und 239.

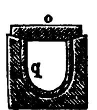
Für die Gewinnung der Salzsäure als Handelswaare tritt die doppelte Aufgabe entgegen, die Säure so vollständig als thunlich und doch auch wieder in möglichst reiner und concentrirter Form in wässerige Lösung überzuführen. Es wird dies um so leichter zu erreichen sein, je niedriger die Temperatur der Gase ist und je weniger dieselben Luft einschließen, Bedingungen, die bei den Muffelöfen besser erfüllt sind als bei den Flammöfen. Letztere haben überdies den Uebelstand, die Säure durch die Producte der Verbrennung, namentlich Ruß, zu verunreinigen, weshalb man hier zur Heizung des Calcinirraumes meist Coaks statt der Steinkohlen anwendet. Da eine immer gleichmäßige Entwickelung der Salzsäure wie beim Mactear-Ofen für die Absorption besonders günstig ist, sind in ihrer Wirkung ähnliche kleine Chargen den großen stets vorzuziehen.

Seit 1836 sind zu den sonst gebräuchlichen Condensationsapparaten nach Art der Woulff'schen Flaschen, durch Gossage erfunden, die Coaksthürme hinzugekommen, welche namentlich für die Condensation der aus dem Calcinirraume stammenden Säure große Wichtigkeit erlangt haben. Häufig werden diese Gase nach Abkühlung durch eine längere Leitung direct einem derartigen Thurme zugeführt, während man die leichter condensirbaren Pfannengase zunächst eine Anzahl von Waschgefäßen passiren läßt.

Da Gußeisen von salzsaurem Gas um so weniger angegriffen wird, je heißer das letztere ist, darf die Leitung auf die ersten 8 bis 12 m Entfernung mit gußeisernen Rohren ausgeführt werden; auf größere Entfernungen hin, oder sobald die Abkühlung einen gewissen Grad erreicht hat, sind Thon- oder Steinleitungen vorzuziehen.

Fig. 113 *A* und *B* zeigen im Maßstabe von 1,5 cm = 1 m eine derartige Leitung in säurefestem Sandstein. Der Grundstein *p* ist rinnenförmig aus-

A Fig. 113. B



gehöhlt und wird nach oben durch den flachen Deckstein *o* abgeschlossen; die einzelnen Stücke der Deckplatte und der Rinne greifen durch Falze *q* in einander und sind durch ein geschmolzenes Gemenge von gekochtem Theer und Theerpech verkittet und ausgegossen; in dieses eingetauchtes Werg dient zur Ausfüllung etwaiger von außen her gebliebener Klunsen. Der S. 322 erwähnte Theerthonkitt ist nur verwendbar, soweit die Salzsäure gasförmig ist; flüssige weicht denselben auf und führt den Theer mit fort, der dann als ölige Schicht auf der Flüssigkeit die Aufnahme des Gases behindert.

Auch hart gebrannte Steingutrohre oder in Theer gekochte säurefeste Chamottesteine, die wie oben verkittet werden, dienen zur Herstellung der Leitung, bei deren Anbringung man gleich so hoch über den Ofen herauszugehen hat, daß ein durchschnittlicher Fall von 3 bis 4 cm auf den Meter herauskommt und namentlich alle Dichtungsstellen gut zugänglich bleiben.

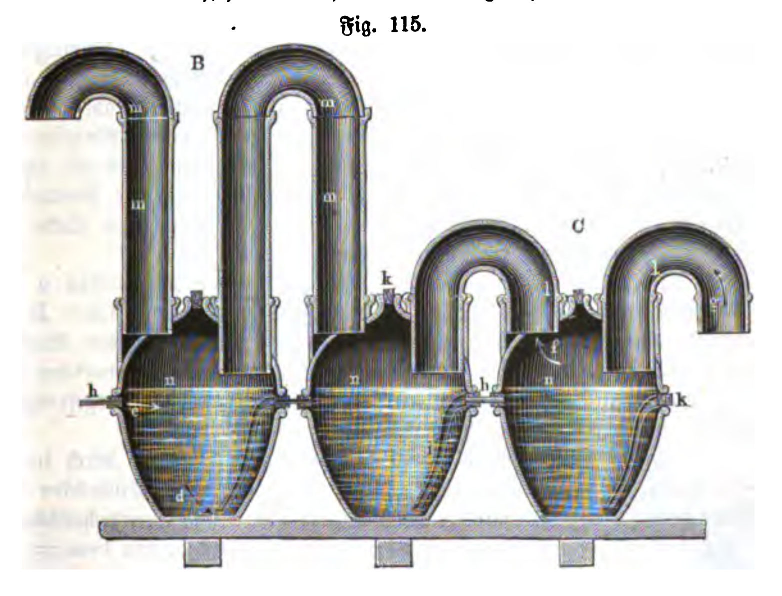
Fig. 114.

A

Eine der Luft gut ausgesetzte Leitung kann das Gasgemenge um 5° per Meter Länge abkühlen; im Winter selbstverständlich wirksamer als im Sommer.

Als Condensationsapparate werden in England mehr die Steinkufen benutzt (auch bei **Vorster & Grüneberg** in Cöln) auf dem Continente mehr hart gebrannte Steingutflaschen (Bombonnes oder Touries). Siehe Fig. 114 und 115 im Maßstabe von 3 cm = 1 m: *A* eine solche von außen, *B* und *C* drei weitere im Durchschnitt mit ihren Verbindungsrohren, von denen die bei *B*

Fig. 115.



noch besonders durch Luftkühlung wirken. Das durch diese Rohre von *g* nach *f* circulirende Gas verfolgt die umgekehrte Richtung, wie das Condensationswasser,

welches durch die seitlichen Stutzen *k* und dieselben verbindende kurze Glasrohre *h* mit Gummistopfen von einem Ballon zum anderen gelangt.

Damit immer nur die concentrirteste Flüssigkeit den Weg nach dem Ende hin findet, wo das Abziehen der starken Säure durch eingelegte Heber, oder am Grunde vorhandene Stutzen statthat, ist je ein heberartiges Rohr *i* nach dem Boden hingeleitet, durch welches der Strom *e d* zur nächsten Flasche übersteigen muß; die Rohre haben jedoch den Uebelstand, sich leicht zu verstopfen und dann die Circulation zu behindern. Es ist von Vortheil, wenn der eine Schenkel der Verbindungsrohre *l* und *m* etwas mehr zur Flüssigkeit herabreicht, doch müssen Vorsichtsmaßregeln getroffen sein, welche ein zu hohes Steigen des Niveaus der Flüssigkeit *n* verhindern; die gleichmäßige Abnahme der Wärme der einzelnen Bombonnes in der Richtung des Gasstromes leistet die beste Gewähr, daß die Circulation nirgends unterbrochen ist.

Da wo das Gas aus der Leitung direct in Bombonnen geführt wird, sind die ersten durch die innen viel höhere Temperatur als außen sehr dem Springen ausgesetzt. Ortlieb fand in Croix, daß ein bloßes Ueberstreichen dieser ersten Bombonnen mit dick gekochtem Theer sie unempfindlicher gegen diese Temperatureinflüsse machte.

Bei genügender Anzahl bieten diese Flaschen die wirksamste Condensation dar, doch würde ein Muffelofen gewöhnlicher Dimensionen 40 bis 50 derselben nöthig machen.

Fig. 116 zeigt im gleichen Maßstabe den Uebertritt des Gases *a* aus der letzten Bombonne in einen mit Coaks *c* gefüllten niedrigen Steinzeugthurm, worin es einer weiteren Waschung unter inniger Berührung mit dem herabträufelnden Wasser unterliegt. Zur Vertheilung des bei *d* ankommenden Wassers dient die durch oben und unten vorhandene Drahtspitzen drehbar aufgestellte Kupferröhre *f*, welche nach Art des Segner'schen Wasserrades dasselbe unter Drehung in zwei Reihen in dem Thonaufsatze *g* vorhandene Abtheilungen einfließen läßt. Nach dem Herabrinnen über die Coaks sammelt es sich unterhalb des Lochbodens *e* und gelangt bei *d* zum Abfluß nach der Bombonne, während das nun von Salzsäure genügend freie Gas am oberen Ende des Thurmes durch das Rohr *a* nach dem Schornstein geleitet wird.

Fig. 117 bringt in doppelter Vergrößerung *A* den Thonaufsatz *g* mit den runden Kalotten, beide in halber Höhe durchschnitten gedacht, sowie *B* im Querschnitt eine der Abtheilungen desselben, welche den Abfluß des Wassers durch ein mit Kork eingesetztes Glasröhrchen zeigt. Um jedes Entweichen von Gas zu verhindern, werden die glockenförmigen Kalotten mit ausgefranztem Rande über die Abflußröhrchen hinweggestülpt.

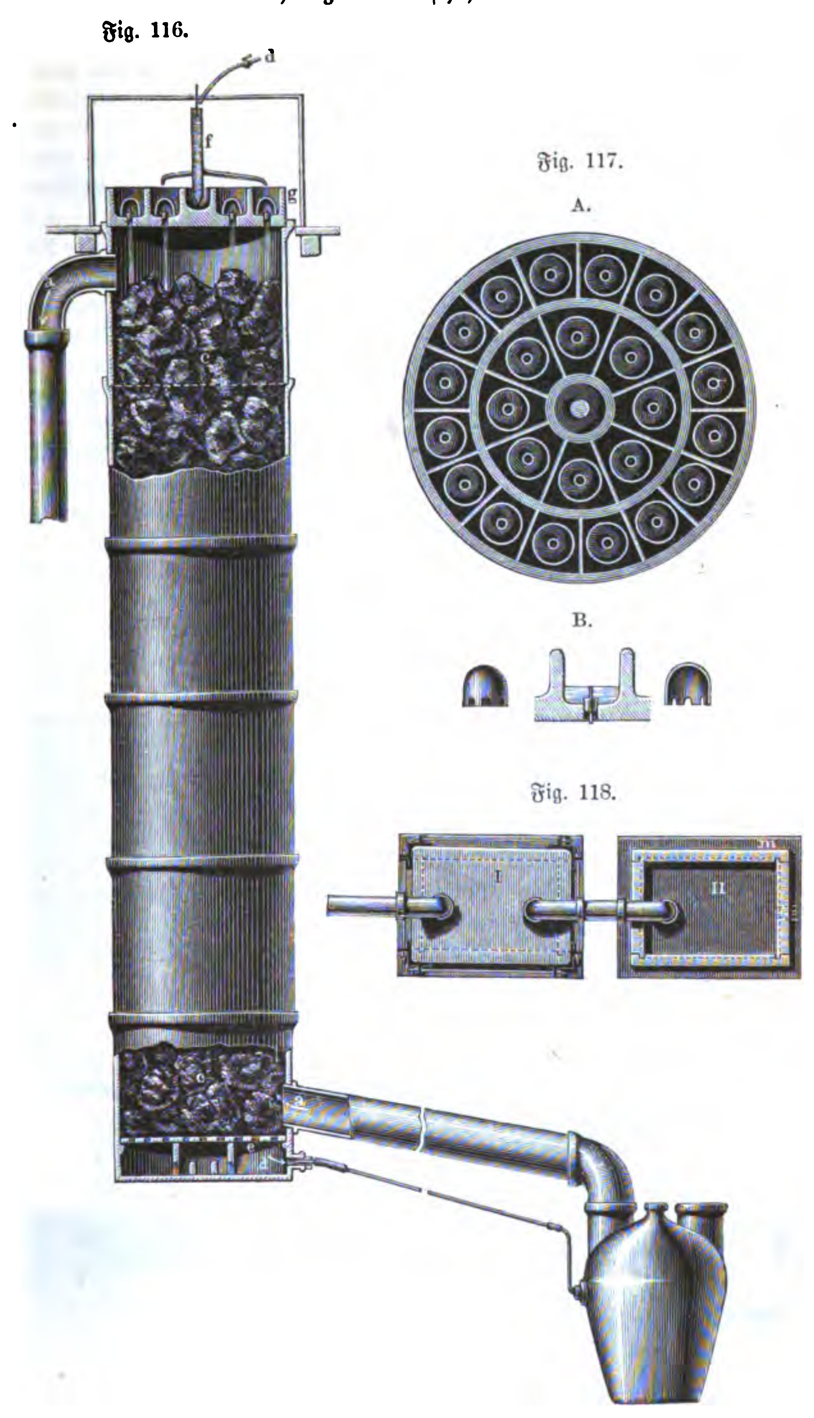
Das Dichten der Rohrverbindungen geschieht hier entweder durch in die Muffen gleichzeitig mit eingeschobene Gummiringe oder durch Eindrücken von Hanf und darauf Ausgießen mit der geschmolzenen Theer- und Theerpechmischung.

Fig. 118 und Fig. 119 (a. S. 398) bringen im Maßstabe von 1 cm = 1 m Sandsteinkufen sowie einen Waschthurm aus Sandsteinplatten. Ueber die Herstellung dieser Gefäße und über den Bezug der Platten, sowie der hart gebrannten Steingutwaaren, siehe beim Brom S. 322 und 325.

Fig. 116.

Fig. 117.

Fig. 118.



Von den beiden Waschtrögen, Fig. 118, mit überstehender Bodenplatte *m* ist I bedeckt, II offen, beide von oben gesehen. Bei Fig. 119 sind zwei solche von der Seite und theilweise durchschnitten dargestellt. Auch hier verfolgt die am Grunde des Thurmes unterhalb der Lochplatte *e* sich sammelnde dünne Säure den durch Pfeile mit *b* bezeichneten Lauf, während das Gas den entgegengesetzten Weg *a* einschlägt. Es ist hier angenommen, daß die Pfannengase eines Flammofens durch sechs derartige Tröge in den Thurm gelangen, wozu bei *k* auch noch die Ofensäure tritt; besser ist es freilich, dieser, der geringeren Reinheit halber, einen getrennten Thurm anzuweisen. Das bei *d* ankommende Wasser fließt hier in einen Schaukeltrog *h*; kurze gekrümmte Rohrstücke vermitteln weiter sein gasdichtes Ablaufen auf die durchlöcherte Platte *i*, deren Löcher auch noch durch Einhängen kurzer, durch Knoten zurückgehaltener Hanfstricke verengert werden können.

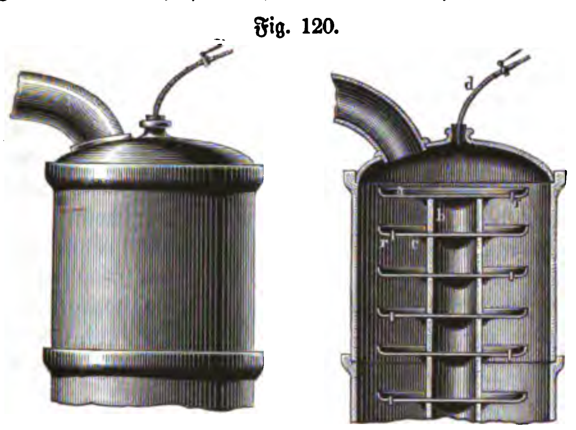
Fig. 119.

Gascoaks sind für die Füllung dieser Thürme nicht verwendbar, sondern nur harter, silberweißer Ofencoaks, der in der Richtung nach wechselnden Längsreihen über einander aufgeschichtet und, um Ueberbürdung zu vermeiden, besser von in verschiedener Höhe angebrachten Lochböden getragen wird.

Für diese Waschthürme gilt die Regel, daß das Gas immer dem Wasser entgegen nach oben steigen soll, so daß bei Anwendung mehrerer das Gas in einem besonderen Rohre erst wieder herabgeleitet werden muß. Die sogenannten Tellerthürme sind statt der Coaks mit einer großen Anzahl niedriger Steingutringe ausgesetzt, welche das herabrinnende Wasser immer wieder vertheilen und ihm eine große Oberfläche bieten. Fig. 120 zeigt im Maßstabe von 3 cm = 1 m ein Stück eines Teller-

thurmes, welcher zum Herableiten und Kühlen des Gases bestimmt ist und öfters den Vorzug vor einem einfachen Rohre verdienen dürfte, da er nur eine sehr

Fig. 120.



geringe Menge Wasser zur Speisung bedarf und wo schwacher Zug ist, denselben nicht stört.

Fig. 121 zeigt, *A* von oben, *B* von der Seite gesehen, einen der Teller vergrößert. Das durch *d* einfließende Wasser bleibt in flacher Schicht auf den Tellern *a* stehen, welche durch die Ringe *b* getragen sind und durch die Ueberlaufröhrchen *r* die Flüssigkeit weiter geben.

Fig. 121.



Mit Rauch gemengte Gase setzt man häufig vor dem Eintritt in die Condensationsapparate einem feinen, durch einen Brausekopf vermittelten Regen aus, der, wenn das Gas noch heiß genug ist, zunächst nur jene Unreinlichkeiten niederschlägt. Wo die Oertlichkeit eine lange Leitung nicht gestattet, läßt man die Gase zur besseren Abkühlung wohl auch zunächst in Steintröge oder in einen Coaksthurm und erst von hier in Bombonnen treten, aus deren letzter dieselben dann noch einen zweiten Waschthurm durchlaufen, ehe sie nach dem Schornsteine gelangen. Der erste Thurm erhält in diesem Falle nur $^1/_5$ bis $^1/_4$ des für die Gewinnung einer starken Säure zulässigen Wassers, der letzte dagegen $^4/_5$ bis $^3/_4$ desselben, damit der erste sofort eine Säure von 21° B., der letzte aber eine solche von 5 bis höchstens 8° ergäbe, welche dann am hinteren Ende des Systems eintritt und dasselbe durchläuft. Eine zu große Häufung von Apparaten, namentlich von niedrigen Waschthürmen, ist zu vermeiden, weil sie durch Beeinträchtigung des Zuges nachtheilig wirken kann.

Ch. Wigg (engl. Patent) will die Austreibung der Salzsäure, sowie deren Condensation durch Einleiten überhitzten Dampfes in die Oefen erleichtern.

Als Controle für die gute Condensation kann neben der Ausbeute an Salzsäure die Untersuchung der nach dem Schornstein abziehenden Gase dienen, von denen man ein gewisses Volumen in sehr langsamem Strome durch schwache Sodalösung streichen läßt; nach dem englischen Gesetz von 1874 sollen im Cubikmeter dieser Luft nicht über 0,454 g HCl enthalten sein.

Durch Nebel oder schwache Regen kann selbst bei 50 m hohen Schornsteinen die Salzsäure in wesentlich concentrirterer Form wieder auf die Erde herabgeführt werden und so dem Pflanzenwuchs schaden. Am empfindlichsten dagegen sind Bäume und Sträucher, besonders die Hainbuche, Haselnuß, Eiche und Buche, am wenigsten empfindlich die Erle und der Hopfen.

Die Säure von circa 21° B. wird aus den ersten Bombonnen entweder continuirlich oder in regelmäßigen Zeitabschnitten durch Einlegen eines Hebers in die vorher tarirten Ballons abgelassen, und stellt eine rauchende, durch Eisengehalt immer mehr oder weniger gelb gefärbte Flüssigkeit von stechendem Geruch dar, die erst unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers zu einer butterartigen Masse erstarrt.

Die Ballons fassen nach der Größe je 75 bis 90 kg Salzsäure und kosten per Stück 1,40 Mk. bis 1,50 Mk., wozu noch 0,89 Mk. für Emballage und Bruch kommen. Hierbei ist der Korb mit 70 Pf., Roggenstroh zum Einsetzen und für Strohseil zum Ueberlegen 12 Pf. und das Einsetzen sowie der Bruch (2 Proc.) mit 7 Pf. berechnet. Die Thonstöpsel werden in eine geschmolzene Mischung von Schwefel und Steinpulver getaucht und in den Hals eingedrückt, der dann noch durch ein Stück Sackzeug überbunden wird. Bei Retournirung alter Ballons werden die Körbe nicht vergütet, weil dieselben, namentlich im Sommer, rasch morsch und brüchig werden, so daß trotz neuer Henkel und sonstiger Reparaturen oft auf dem Transporte noch ein Theil in Ueberkörbe à 1 Mk. gesetzt werden müssen, um stärkeren Bruch zu verhüten.

Auch das Theeren der Körbe verhindert das Brüchigwerden nicht, besser bewährt sich das Einsetzen in Tonnen mit eisernen Reifen oder in Körbe aus netzförmig verbundenem Bandeisen von 2 cm Breite. Oft springen bereits einzelne Ballons beim bloßen Stehen in der Sonne, weshalb es räthlich ist, jeden derselben auf vier alte flach liegende Mauersteine zu setzen, damit nicht die Korbböden der umstehenden Ballons darunter leiden.

Neuerdings sollen sich mit Guttapercha oder Hartgummi ausgefütterte Fässer zum Transport der Salzsäure gut bewähren.

Vorster & Grüneberg (D. R.-P. Nr. 24 748) mengen starke Säuren mit Kieselguhr oder Asbest, welche mit ihrem vierfachen Gewicht der Säure zu einer teigförmigen, in Fässer verpackbaren Masse gestehen.

Prüfung der Salzsäure. Chlor wird durch die blaue Färbung erkannt, welche die Säure mit Stärkekleister und jodatfreiem Jodkalium giebt; Arsen ist in Form des leichtflüssigen $AsCl_3$ immer darin, wenn die Schwefelsäure solches enthielt, besonders in der Pfannensäure, die oft 1 g im Kilogramm der Säure enthält. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Säure fällt gelbes Schwefelarsen, As_2S_3. Eine Lösung von Jod in Jodkalium

wird nach Hilger und Hager (Wagner's Jahresb. 1875, 445) sowohl bei Gehalt von Arsen wie von schwefliger Säure unter Bildung von Schwefelsäure und Arsensäure entfärbt; war erstere vorher durch Chlorbarium entfernt, so fällt nun von neuem Bariumsulfat aus, die Lösung giebt bei Gehalt an letzterer mit Zink Arsenwasserstoff, welcher durch die Schwärzung eines mit Silberlösung befeuchteten Papierstreifens zu erkennen ist. Schweflige Säure giebt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Trübung von abgeschiedenem Schwefel, mit Zinnchlorür einen gelblichen Niederschlag von SnS_2.

Reinigung der Salzsäure von Schwefelsäure.

Die Zuckerfabriken, welche die Salzsäure zum Waschen der Knochenkohle verwenden, fürchten, daß ein Gehalt an Schwefelsäure durch Niederschlag von Gyps nachtheilig werden könnte; für diesen Gebrauch wird daher die Salzsäure bis auf $^1/_{100}$ Proc. von der Schwefelsäure befreit. Am besten dient hierzu der Witherit, wie er in Hexham, nahe Darlington in Nordengland, vorkommt und durch John Cameron Swan in Newcastle bezogen werden kann; 1873 gaben dieselben frei ins Schiff auf den Tyne geliefert:

		Reingehalt
Große Stücke (best lump)	zu 63 shill. per ton	90 bis 95 Proc.
Nußgroße Stücke (small pieces) .	„ 58 „ „	„ 85 „ 90 „
Gruß (ordinary small)	„ 47 „ „	„ 80 „ 82 „

Franco Staßfurt stellten sich die beiden ersten Sorten zu 8,50 Mk. und 8 Mk. per 100 kg.

Salzsäure von 21° B. entnimmt dem Witherit fast ausschließlich daneben vorhandenes Calciumcarbonat, dagegen geht eine Salzsäure von 9° B., wie dieselbe in den Bombonnen im hinteren Drittel des Condensationssystems vorhanden ist, bei gewöhnlicher Temperatur mit Witherit im Ueberschuß unter Abscheidung eines vorher aufgenommenen Gehaltes an Thonerde und Eisenoxyd sehr rasch in eine gesättigte Lösung von Chlorbarium über, die hier 32° B. wog und von der 1 Liter 127,18 g SO_3 entsprach.

Die von den Muffelöffen gewonnene gemengte Salzsäure enthielt im Mittel bei 20° B. in Staßfurt 0,38 Proc. SO_3, im Liter also 4,408 g derselben; $34^2/_3$ Liter der obigen Lösung genügten demnach zur Reinigung von 1 cbm dieser Säure. Die Fällung wurde in einem Sandsteintroge vorgenommen, nach dem guten Absetzen die Säure klar abgehebert und in Ballons gefüllt.

An Witherit kostete diese Reinigung per 100 kg der Säure also nur $6^2/_3$ Pf.; dabei wurde dieselbe per 100 kg mit etwa 5 Mk., ohne den für 100 kg mit 2,84 Mk. in Anrechnung zu bringenden Ballon, bezahlt, während man für die nicht gereinigte Säure im Mittel nur 3 Mk. erhielt und im Sommer, wo die Ballonkörbe beim Stehen sehr litten, oft auch größere Partien zu $1^1/_2$ bis 2 Mk. auf weitere Entfernungen hin abgeben mußten, wobei durch Bruch u. s. w. öfters noch Geld zugesetzt wurde.

Da jede der in der Umgegend von Staßfurt zahlreichen Zuckerfabriken jährlich mehrere hundert Ballons Salzsäure nöthig hat, war es mir 1873 dort gelungen, einen guten Antheil der producirten Salzsäure als schwefelsäurefreie zu verkaufen. Als sonstige Verwendungen der rohen Salzsäure sind zu nennen: Herstellung des Chlors für Chlorkalk und chlorsaures Kali; Gewinnung des phosphorsauren Kalks bei der Leimfabrikation; Darstellung von Blanc fixe und Berlinerblau; Regeneration des Schwefels aus Sodarückständen; Löthen von Zink und Verzinnen des Eisens, sowie Entzinnen des Weißblechs; Darstellung der Kohlensäure und des Wasserstoffgases; Reinigen von Sand und Thon für Glasindustrie und Keramik; Industrie der Theerfarben, besonders des Alizarins und Resorcins; Reinigung des Weinsteins und Gewinnung der Borsäure; für hüttenmännische Zwecke; zur Zerlegung von Kalkseifen; zu Kältemischungen u. s. w.

Zum Gebrauch im Laboratorium wird die rohe Salzsäure in einem kugelrunden Ballon mit ihrem Aequivalent Schwefelsäure von 66° B. unter Umschwenken gemischt und das beim allmäligen Erhitzen bis zum Kochen entweichende Gas in abgekühltes destillirtes Wasser eingeleitet, bis dieses durch Ausgabe von Dämpfen seine Sättigung anzeigt.

Die Entfernung des Arsens kann in der auf 16° B. verdünnten rohen Salzsäure entweder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff oder durch wiederholtes Einstellen blank gescheuerter Kupferbleche geschehen, auf welche sich Arsen niederschlägt. Schweflige Säure muß im letzten Falle vorher durch Zugabe von wenig Braunstein oder Kaliumchlorat entfernt worden sein.

Betriebsresultate und Qualität des Kaliumsulfats.

Der Theorie nach sind für die Gewinnung von 100 Thln. Kaliumsulfat 85,6 Thle. reines Chlorkalium nöthig, was einer Ausbeute von 116,8 Proc. des Chlorkaliums an Kaliumsulfat gleichkäme. An Schwefelsäure verlangen 100 Thle. KCl 53,64 Thle. SO_3 und sollten 48,89 Thle. Salzsäure HCl ergeben; demnach würden 85,6 Thle. KCl beanspruchen: 45,91 Thle. SO_3 oder 75,27 Thle. Säure von 58° B., resp. 72 Thle. Säure von 60° B., was einer Ausbeute an 41,84 Thln. HCl = 138 Thln. Salzsäure von 20° B. entspräche. Trotz unvermeidlicher Verluste und der nie ganz vollständigen Umsetzung geht das in der Praxis gewonnene Quantum Sulfat oft sogar noch über die obige Zahl hinaus, weil theils mechanisch (0,25 bis 0,45 Proc.), theils in löslicher Form (0,75 bis 1,5 Proc.) Stoffe aus dem Material der Schale und des Ofens aufgenommen werden, wozu bei Flammöfen auch noch etwas Flugasche tritt. Außerdem enthält die Masse aber auch Pyrosulfat, $K_2S_2O_7$, und Bisulfat, $KHSO_4$, neben unzersetztem Chlorkalium und die aufgenommenen Stoffe, Kalk, Eisen und Thonerde sind in der geglühten Masse vielleicht theilweise als Chlorverbindungen vorhanden, so daß es sich erklärt, warum die Lösung des Sulfats beim Erhitzen einen Theil jener Bestandtheile abscheidet. Die Bestimmung der freien Säure geschieht durch Neutralisiren mit titrirter Natronlauge, die des Kaliumgehaltes wie S. 229 angegeben, nachdem vorher die Lösung durch Kochen mit einem

geringen Ueberschuß reinen Natriumcarbonats von den aufgenommenen Stoffen gereinigt war. Um die Menge des Eisenoxyds und der Thonerde zu erfahren, wird zur kalt bereiteten Lösung etwas Chlorwasser oder Bromwasser und dann Ammoniak hinzugefügt, im Filtrate kann dann der Kalk durch Ammoniumoxalat gefällt und nach dem Glühen mit Ammoniumsulfat als Calciumsulfat gewogen werden. Zur Chlorbestimmung neutralisirt de Koninck (Revue univers. 35, 366 und 39, 394; Lunge, Sodaind. 12) die Lösung statt durch Natriumcarbonat durch Boraxlösung. Die Wasserbestimmung würde, nach Analogie von dessen Verfahren für Natriumsulfat, so auszuführen sein, daß man im bedeckten Platintiegel (am besten wohl unter mehrmaligem Zugeben kleiner Mengen Ammoniumcarbonats) 2 g des Sulfats bis zum Schmelzen erhitzt. Von dem hierbei entstandenen Gewichtsverlust wird dann die freie Schwefelsäure abgezogen, weiter aber für 1 Thl. verschwundenen Chlorkaliums (durch Titriren des calcinirten Productes zu finden) je 0,168 Thle. als Differenz des für die entwichene Salzsäure verbrauchten Schwefelsäurehydrats.

Der in der Praxis angewendete Ueberschuß an Schwefelsäure beträgt bei Flammöfen und Muffelöfen 3,5 bis 5 Proc. der theoretisch anzuwendenden Schwefelsäure, beim mechanischen Ofen von Jones und Walsh 1 bis 2 Proc. und beim Mactear-Ofen höchstens 1 Proc.

Dabei enthält das gewonnene Product bei guter Arbeit:

Bei Muffelöfen	unzersetztes KCl	1	bis	2	Proc.,	freie SO_3	2	bis	3	Proc.
„ Flammöfen	„	„ 1/2	„	1 1/2	„	„	„ 1	„	2	„
„ Jones' Ofen	„	„ 1/2	„	1	„	„	„ 1/2	„	1	„
„ Mactear's Ofen	„	„ —	„	1/2	„	„	„ —	„	1/2	„

Soll ein Minimalgehalt des unzersetzten Chlorkaliums garantirt werden, so verwenden die Fabriken öfters einen noch größeren Ueberschuß an Schwefelsäure.

An Salzsäure werden gewonnen bei Flammöfen meist nur 70 bis 75 Proc. der theoretischen Ausbeute; bei besonders guter Einrichtung und sorgfältiger Arbeit steigt diese Zahl hier nur selten, öfters dagegen bei Muffelöfen auch über 90 Proc. herauf. Der Jones-Ofen hat bei operationsweisem Betriebe wenig vor jenen Oefen voraus, dagegen wird durch die immer gleichmäßige Wärme und Gasentwickelung im Mactear-Ofen die Condensation der Säure sehr erleichtert, so daß bei Vorster & Grüneberg 95 Proc. der theoretischen Menge als Jahresdurchschnitt gewonnen werden.

Von den sonstigen Unkosten betragen die Löhne und die Gehälter des Aufsehers per 100 kg des Sulfats bei Handbetrieb circa 0,65 bis 0,72 Mk., wovon je nach der Größe der Fabrikation 1/5 bis 1/3 auf die Gewinnung der Salzsäure entfällt; beim Mactear-Ofen sind die Löhne etwa auf die Hälfte oder 1/4 dieser Summe anzuschlagen.

Wie die Löhne stellt auch der Kohlenverbrauch sich etwas höher als bei Natriumsulfat, da die Zersetzung des Bisulfats hier etwas schwieriger vor sich geht. Bei Muffelöfen sind von westphälischen Stückkohlen für 100 kg Sulfat circa 45 kg nöthig, von billigeren sächsischen Nußkohlen wurden in einem Falle 55 kg verbraucht; bei Flammöfen, welche in der nämlichen Zeit reichlich 1/3

mehr Sulfat als jene produciren, genügen 20 bis 25 kg Coaks, wozu bei besonderer Pfannenfeuerung noch 15 kg Steinkohlen kommen. Der Minderverbrauch des Mactear'schen Ofens dürfte durch den für die Maschine nöthigen Dampf aufgewogen werden.

Die allgemeinen Unkosten incl. der Reparaturen sind auf 0,50 bis 0,75 Mk. anzuschlagen, wovon 1/4 bis 1/3 auf Pfannenbruch kommt.

Siehe hierzu die Aufstellung über die Betriebsanlagen in Lunge, Sodaindustrie 911, auch die vergleichende Uebersicht der Resultate Dingl. pol. J. **246**, 384.

Blügel nimmt (Dingl. pol. J. **233**, 55), wohl aus der Praxis gegriffen, die Kosten für die Darstellung des Kaliumsulfats wie folgt an:

100 kg Chlorkalium (von 95 bis 98 Proc.) frei Fabrik . . .	13,50 Mk.
85 „ Schwefelsäure 60° B. (bei Selbstdarstellung à 4,5 Mk. per 100 kg)	3,83 „
25 „ Coaks (à 1,90 Mk. per 100 kg)	0 48 „
Arbeitslöhne	0,80 „
Reparaturen, Amortisation und allgemeine Unkosten	0,80 „
in Summa	19,41 Mk.
Producirt 110 kg Salzsäure 20° B. (à 0,50 Mk. per 100 kg) .	0,55 „
bleiben	18,86 Mk.

Da 117 kg Kaliumsulfat erhalten wurden, ergiebt dies für 100 kg desselben 16,12 Mk. Selbstkosten.

Gegenwärtig stellen sich bereits in Staßfurt 100 kg Chlorkalium von 98 Proc. Reingehalt auf 14,50 Mk., wozu also noch die Transportkosten kämen; auch ist die Schwefelsäure sehr billig angenommen, da sie zu diesem Preise nicht zu kaufen sein würde.

Nachstehend folgt die Analyse eines gut gearbeiteten, aus einem derartigen Chlorkalium gewonnenen Kaliumsulfats:

Kaliumsulfat	95,00 Proc.
Natriumsulfat	0,50 „
Chlorkalium	1,50 „
Schwefelsäurehydrat	1,84 „
Kalk, Thonerde und Eisenoxyd . . .	0,81 „
Unlösliche Theile	0,35 „
	100,00 Proc.

Alles vorhandene Chlor ist hier als Chlorkalium berechnet, weil es bei der Verarbeitung auf Potasche als solches wieder auftritt; als Schwefelsäurehydrat ist dagegen der durch Chlorbarium gefundene Säureüberschuß nebst dem gefundenen Wasser aufgeführt worden. Gewöhnlich wird nur noch dem Kalk der ihm als $CaSO_4$ zugehörige Antheil der Schwefelsäure aufgerechnet, daneben aber die wirklich in freiem Zustande gefundene Säure als Schwefelsäure angegeben; die hier also geringer sein würde, in anderen Fällen aber auch noch wesentlich höher ist.

Im Handel wird das Kaliumsulfat immer auf der Basis von 90 Proc. Reingehalt verkauft, die gegenwärtig pro 100 kg 19 Mk. und bei kleinen Posten auch 20 Mk. kosten. Wegen der Verrechnung des Chlorgehaltes treten dann immer specielle Abmachungen ein, die gewöhnlich dahin lauten, daß bei genügend vorhandener Schwefelsäure der gesammte Kaligehalt als Kaliumsulfat in Rechnung kommt, vorausgesetzt, daß der Chlorgehalt, als K Cl berechnet, beispielsweise 2 Proc. nicht überschreite; ein über 2 Proc. gefundener Gehalt an Ka Cl würde dann einfach gestrichen und weiter gar nicht entschädigt werden.

Die früher häufigen Verträge zur Umwandlung von Chlorkalium für Potaschefabriken wurden meist unter ähnlicher Umsetzungsgewähr abgeschlossen.

Für 100 kg Chlorkalium kamen 115 kg Kaliumsulfat zur Ablieferung und es wurden etwa 9 Mk. an Umsetzungskosten vergütet.

In Wirklichkeit stellten sich diese Kosten 1873 auf circa 8,50 Mk., wobei die Schwefelsäure mit 5,50 Mk. und die sonstigen Kosten mit 3 Mk. in Rechnung zu ziehen waren.

Die von Goslar in verbleiten Cylindern bezogene Schwefelsäure veranlaßte eine ungefähr mit dem Nettogewichte der Schwefelsäure übereinkommende Tara; der Preis derselben betrug bei Abnahme großer Posten 5,05 Mk. per 100 kg, wozu noch 1,45 Mk. an Fracht bis Staßfurt kamen.

Später ging die Umsetzung des Chlorkaliums fast ausschließlich an Fabriken über, welche die Schwefelsäure selbst producirten und nun Potasche an Stelle von Soda fabricirten; im Jahre 1883/84 dürfte das Quantum derart gewonnenen Kaliumsulfats wohl etwa 25 Millionen Kilogramm betragen haben und die gleicher Zeit dargestellte Salzsäure 20 bis 25 Millionen Kilogramm.

Bei der weiteren Ausbreitung der Gewinnung von Soda nach dem Ammoniakverfahren bot diese Salzsäure einen willkommenen Ausgleich und im gegenwärtigen Jahre, wo die Potascheproduction in Folge der sehr niederen Preise wohl eingeschränkt worden ist, macht sich zunächst eine verstärkte Nachfrage nach Salzsäure geltend.

Potasche aus Kaliumsulfat oder Chlorkalium gewonnen.

Kaliumcarbonat $KOCO^2 = K_2CO_3$.

1 Mol. K_2O	= 94,28	= 68,18 Proc.
1 „ CO_2	= 44,00	= 31,82 „
Moleculargew.	138,28	100,00 Proc.

Das Kaliumcarbonat stellt ein weißes, mit Begierde Feuchtigkeit anziehendes und damit zerfließendes Pulver dar von 2,29 spec. Gew. (Natriumcarbonat = 2,476).

Spec. Wärme bei 17 bis 47° nach Kopp = 0,206,
„ „ „ 23 „ 99° „ Regnault = 0,21623.

Der Schmelzpunkt liegt nach Carnelley (1876) bei 834° ± 1° (für Natriumcarbonat bei 814°); der Erstarrungspunkt bei 832° ± 6°.

Unter Luftabschluß mit Kohle geglüht wird es zu Kaliummetall reducirt; mit seinem halben Gewicht Schwefel zusammengeschmolzen liefert es Schwefelleber, ein Gemenge von Schwefelkalium und Kaliumhyposulfit.

Kalkmilch in Ueberschuß entzieht einer Lösung von Kaliumcarbonat die gesammte Kohlensäure, wenn diese bei kalter Behandlung nicht über 1,089, beim Kochen nicht über 1,12 spec. Gew. hat, unter Dampfdruck darf dieselbe noch concentrirter sein; in Lösung bleibt Kalihydrat, KHO. An den von G. Lunge und Jak. Schmid (s. Ber. chem. Ges. 18, 3286) gefundenen, gegentheiligen Resultaten für Natron dürfte mangelhaftes Umrühren beim Versuch unter Druck die Schuld tragen.

Aus einer warm bereiteten Potaschelösung von 1,62 spec. Gew. krystallisirt, besonders im Winter, $K_2CO_3 + 2H_2O$ in Tafeln des monoklinen Systems, die 20,65 Proc. Krystallwasser enthalten; bei mäßiger Wärme zur Trockne gebrachte Potasche mit etwas geringerem Wassergehalt (hydratirte Potasche) zeigt ein schwächeres Anziehungsbestreben für Feuchtigkeit; aus sodahaltigen Potaschelösungen scheidet sich im Winter gern ein Doppelsalz von der Zusammensetzung

K_2CO_3, $Na_2CO_3 + 12H_2O$ in großen, harten Krystallen des monoklinen Systems ab.

Mit überschüssiger Kohlensäure behandelt, geht die Potasche in luftbeständiges Kaliumbicarbonat über, $KO2CO^2 + HO = KHCO^3$, welches in durchsichtigen monoklinen Säulen krystallisirt, in feuchtem Zustande aber schon Kohlensäure verliert und in Lösung zwischen 60 und 70° den gesammten Ueberschuß derselben abgiebt.

Rammelsberg (Ber. chem. Ges. 1883, 273) fand aus einer Lösung des Bicarbonats ein der Trona entsprechendes Sesquicarbonat, $K_4H_2(CO_3)_3 + 3H_2O$, abgeschieden.

Das Kaliumcarbonat löst sich in Wasser unter Freiwerden von Wärme.

Löslichkeit des Kaliumcarbonats nach Poggiale.

Bei	100 Thle. Wasser lösen	Die Lösung enthält	1 Thl. K_2CO_3 bedarf zur Lösung
0° C.	83,12 Thle.	45,39 Proc.	2,20 Thle. Wasser
10° „	88,72 „	47,01 „	2,12 „ „
20° „	94,06 „	48,47 „	2,06 „ „
30° „	100,09 „	50,02 „	2,00 „ „
40° „	106,20 „	51,50 „	1,94 „ „
50° „	112,90 „	53,03 „	1,89 „ „
60° „	119,24 „	54,39 „	1,84 „ „
70° „	127,10 „	55,97 „	1,79 „ „
80° „	134,25 „	57,31 „	1,74 „ „
90° „	143,18 „	58,88 „	1,70 „ „
100° „	153,66 „	60,58 „	1,65 „ „
135° „	205,11 „	67,22 „	1,49 „ „

Vom Natriumcarbonat, Na_2CO_3, lösen 100 Thle. Wasser nach Mulder

bei 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	32°	32,5°	
7,1	9,5	12,6	16,5	21,4	28	38,1	46,6	59	Thle.

zwischen 34 und 79°,	bei 80°	85°	90°	95°	100°	
46,2	45,9	45,7	45,6	45,4	45,1	Thle.

Der Grund dieser besonderen Löslichkeitsverhältnisse beruht darin, daß bei 34° der Schmelzpunkt der krystallisirten Soda ($Na_2CO_3 + 10H_2O$) liegt.

Den Siedepunkt der gesättigten Lösung fand Mulder zu 105°.

Procentgehalt und spec. Gew. von Lösungen des Kaliumcarbonats nach Gerlach bei 15°.

Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.	Proc.	Spec. Gew.
1	1,0091	14	1,1320	27	1,2679	40	1,4187
2	1,0183	15	1,1418	28	1,2789	41	1,4310
3	1,0274	16	1,1520	29	1,2900	42	1,4434
4	1,0366	17	1,1622	30	1,3011	43	1,4557
5	1,0457	18	1,1724	31	1,3126	44	1,4681
6	1,0551	19	1,1827	32	1,3242	45	1,4804
7	1,0645	20	1,1929	33	1,3357	46	1,4931
8	1,0740	21	1,2034	34	1,3473	47	1,5059
9	1,0834	22	1,2140	35	1,3589	48	1,5186
10	1,0928	23	1,2246	36	1,3708	49	1,5314
11	1,1026	24	1,2352	37	1,3828	50	1,5441
12	1,1124	25	1,2458	38	1,3948	51	1,5573
13	1,1222	26	1,2568	39	1,4067	52	1,5705

52,024 Proc. = 1,5708 spec. Gew.

Ausdehnung einer Kaliumcarbonatlösung durch die Wärme nach Gerlach.

Temperatur	Bei einem Gehalte von			Temperatur	Bei einem Gehalte von		
	10	20	30 Proc.		10	20	30 Proc.
0°	1,0000	1,0000	1,0000	70°	1,0282	1,0291	1,0270
10°	1,0023	1,0032	1,0036	80°	1,0342	1,0340	1,0312
20°	1,0053	1,0070	1,0073	90°	1,0403	1,0388	1,0353
30°	1,0088	1,0111	1,0111	100°	1,0465	1,0437	1,0394
40°	1,0128	1,0153	1,0151	100,8°	1,0471	—	—
50°	1,0173	1,0198	1,0190	104,5°	—	1,0460	—
60°	1,0226	1,0244	1,0230	115,2°	—	—	1,0459

In Alkohol ist Kaliumcarbonat unlöslich, entzieht demselben aber einen Wassergehalt und zerfließt; etwas löslicher darin ist Kaliumbicarbonat.

Nach Dibbits (Ztschr. anal. Chem. 1875, 147) lösen 100 Thle. Wasser:

Bei	An Kaliumbicarbonat	Proc.-Gehalt der Lösung
0°	22,45 Thle.	18,3
5°	25,00 „	20,0
10°	27,70 „	21,7
15°	30,40 „	23,3
20°	33,20 „	24,9
25°	36,10 „	26,5
30°	39,00 „	28,1
35°	42,05 „	29,6
40°	45,25 „	31,2
45°	48,60 „	32,7
50°	52,15 „	34,3
55°	55,90 „	35,9
60°	60,00 „	37,5

Spec. Gew. und Siedepunkte einer Kalilösung nach Dalton:

Gehalt an K_2O	Spec. Gew.	Siedepunkt
4,7 Proc.	1,06	100,5°
9,5 „	1,11	101,1°
13,0 „	1,15	101,7°
16,2 „	1,19	103,3°
19,5 „	1,23	104,4°
23,4 „	1,28	106,6°
26,3 „	1,33	109,4°
29,4 „	1,36	112,2°
32,4 „	1,39	115,5°
34,4 „	1,42	118,3°
36,8 „	1,44	123,9°
39,9 „	1,47	129,5°

Geschichtliches. Die Potasche war bereits im Alterthume bekannt, schon Aristoteles spricht von ihrer Gewinnung aus Asche; von den Arabern stammt der Name Alkali. Der Unterschied zwischen Potasche und Soda wurde 1702 von Stahl erkannt und durch Duhamel 1736 weiter festgestellt; ihrer Gewinnung nach, durch Verbrennung von Vegetabilien, wurde sie als vegetabilisches, die Soda als mineralisches Alkali bezeichnet. Geber, dessen Werke in arabischer Sprache geschrieben waren, stellte durch Verbrennen von Weinstein und Weinhefe bereits sehr reine Potasche dar, während Soda noch im Beginne des 19. Jahrhunderts in England aus Chlornatrium und Potasche fabricirt wurde und jener Zeit meist in der unreinen Form des durch Verbrennen gewisser Strandpflanzen oder als natürliche Bodenauswitterung in Nordafrika (Trona) oder Südamerika (Urao) gewonnenen Productes im Handel war.

Die französische Akademie der Wissenschaften stellte daher 1775 die Gewinnung der Soda aus Kochsalz als Preisfrage auf. Nicolas Leblanc, Leibchirurg des Herzogs von Orleans, soll 1787, angeregt durch den Vorschlag de la Métherie's, das Glaubersalz mit Kohle zu glühen, auf sein Verfahren der Beigabe von Kalk gekommen sein, welches er 1791, in allen wesentlichen Punkten mit der noch jetzt gebräuchlichen Ausführung übereinstimmend, patentirt erhielt. Die dafür errichtete, dem Herzog gehörige Fabrik, wurde 1793 bereits vom Wohlfahrtsausschuß confiscirt, 1806 zwar an Leblanc als Entschädigung für die Veröffentlichung seiner Methode zurückgegeben; da ihm aber

die Mittel zum Betriebe fehlten, endigte er noch im selben Jahre sein Leben im Armenhause durch eigene Hand.

In Frankreich entstanden bald mehrere Fabriken nach seinem Verfahren, in England, für das es von so hoher Wichtigkeit werden sollte, wurde es erst 1814 durch Losh eingeführt, in Deutschland 1843 durch Herrmann in Schönebeck.

Die Uebertragung der Methode auf die Bereitung von Potasche wurde zuerst von Vorster & Grüneberg in Kalk unternommen, weniger aus Mangel an Potasche, die aus Holzasche und Schlempekohle gewonnen reichlich am Markte war, sondern als Verwerthung des Kaliumsulfats aus Schlempekohle, welches damals geringeren Werth hatte als Chlorkalium; 1866 begann die Chemische Fabrik Pommerensdorf diesen Betrieb und bald darauf die Fabrik von Andrae & Grüneberg in Altdamm, beide in der Nähe von Stettin. Die Staßfurter Chemische Fabrik, welche diese Fabrikation von Vorster & Grüneberg übernommen hatte, jedoch nur mit Unterbrechung ausübte, gab dieselbe Mitte der siebziger Jahre auf; dagegen nahmen Kunheim & Co. in Berlin, Max Dürre in Magdeburg und die chemischen Fabriken zu Buckau, Schalke und Einergraben, letztere in Westphalen, diese Arbeit auf.

Die Potaschegewinnung aus Melasseschlempe, die auch in Deutschland eine ansehnliche Ziffer erreicht hatte, ging von Mitte der siebziger Jahre ab immer mehr zurück; als Ersatz trat die Production nach Leblanc ein und stieg in Deutschland bereits 1878 auf 12,5 Mill. Kilogramm (Chem. Ind. **1**, 29) und 1882/83 auf 20 Mill. Kilogramm, von denen 5,5 Mill. Kilogramm auf Vorster & Grüneberg entfielen.

Auch in Croix bei Lille (siehe hierzu S. 101 bis 104 und 112) wurde 1873 eine Potaschefabrik nach Leblanc unter Leitung von J. Ortlieb gegründet; durch die immer mehr erhöhte Production gingen aber die Preise, welche damals in Deutschland 75 Mk. pro 100 kg und 90 Proc. Kaliumcarbonat betrugen, für Waare von mindestens 95 Proc. Reingehalt, allmälig bis auf 40 Mk. in 1880 und 36 Mk. in 1885 zurück und Potasche von nur 90 Proc. Reingehalt wird noch billiger offerirt.

Die reinere Qualität und dieser Preisrückgang bildeten den wirksamsten Damm gegen die Einfuhr der Potasche aus Holzasche, deren Consum fast gänzlich auf die Productionsorte eingeengt wurde. Für die Gewinnung an Schlempekohle trat namentlich die immer mehr Umfang erreichende Verarbeitung der Melassen auf Zucker beschränkend ein; nach den definitiven Ausweisen dürfte für Deutschland das Quantum den Feldern hierdurch restituirter Kaliumsalze noch wesentlich höher sein, als es S. 101 angegeben wurde, was bei dem sie begleitenden hohen Gehalt an Salpetersäure die rationellste Verwendung ist. In Frankreich gelang es André Bernard in Courrieres, im Verein mit dem Chemiker Camille Vincent, den beim gewöhnlichen Calciniren der Melassen verloren gegebenen Stickstoffgehalt als Ammoniumsulfat und Trimethylaminsulfat und daneben Methylalkohol zu gewinnen (Chem. Ztg. 3, 270), ein Verfahren, welches Ersterer sich auch in Deutschland patentiren ließ.

Für Frankreich erscheint die Production an Schlempekohle (S. 112) relativ hoch, da ein reichliches Drittel der Melasse dort durch Osmose verarbeitet wird,

doch finden die Brennereien Ersatz im Ankauf fremder, auch deutscher Melasse. Trotzdem die meisten Potaschefabriken jetzt wohl ohne Nutzen arbeiten, ist doch wenig Aussicht für eine Besserung der Verhältnisse vorhanden, weil auch die Sodaindustrie nach Leblanc, deren Einrichtung sich ja in gleicher Weise für Potasche verwenden läßt, eine anhaltende Krisis durchzumachen hat. In Folge dessen ist ungeachtet der niedrigen Preise der S. 104 angegebene Ueberschuß der deutschen Ausfuhr an Potasche nicht mehr gestiegen und hat 1883 7 044 300 kg und 1884 6 048 100 kg betragen.

Obwohl neben dem Verfahren von Leblanc andere Methoden zur Gewinnung der Potasche bisher nur locale Bedeutung zu erringen vermocht haben, ist die Anzahl derselben doch eine beträchtliche, wie die nachfolgende Uebersicht dies zeigt.

Vom Kaliumsulfat ausgehende Methoden zur Darstellung von Potasche und Aetzkali.

1. Durch reducirendes Schmelzen von Kaliumsulfat mit Kohle und Kalk. — Verfahren von Leblanc.
2. Verschmelzen der schwefelsauren Kalimagnesia nach der Methode von Leblanc (Payen, précis de chim. ind. 1859, 285). Als Beigabe in geringer Proportion von Vorster & Grüneberg angewandt. S. S. 418. — Vorschlag Balard's.
3. Reduction der schwefelsauren Natron- oder Kalimagnesia auf einer Sohle von Magnesiasteinen mit 24 bis 30 Proc. Kohle; Behandeln der zerkleinerten, angefeuchteten Magnesia und Kaliumsulfuret haltenden Schmelzen mit feuchter Kohlensäure, zuletzt bei 200 bis 300°. Schon in der Kälte beginnend, entweicht aller Schwefel als Schwefelwasserstoff, in letzter Linie durch die von der Magnesia aufgenommene Kohlensäure ausgetrieben. Die beim Auslaugen des Alkalicarbonats hinterbleibende Magnesia hydratisirt sich leicht und nimmt dann mit Begierde auch aus Verbrennungsgasen die Kohlensäure auf; die entstandene $MgCO_3 + 3H_2O$ dient zur Entwickelung der Kohlensäure, die sie bis 300° erhitzt, vollständig wieder abgiebt. Das Magnesiahydrat sollte als Milch auch zur Absorption von schwefliger Säure dienen und diese so besser zur Verwerthung tauglich machen. Precht beabsichtigt, auf eigene Versuche gestützt, nach einem ähnlichen Verfahren im Neustaßfurter Werk aus Kalimagnesia Potasche herzustellen. — Clemm's französ. Patent von 1863.
4. Reduction des Kaliumsulfats zu Kaliumsulfid und Zersetzen der Lösung desselben durch Kohlensäure. Um die starke Zerstörung des Mauerwerkes durch Alkalisulfid zu vermeiden, nimmt Weldon die Reduction des in einem

Flammofen geschmolzenen Alkalisulfats in einer von außen geheizten Muffel mit Sohle von gepreßten Coakssteinen und Magnesiasteinen, durch Einfallenlassen der genau entsprechenden Menge Kohle vor. Die hierbei entweichende Kohlensäure dient zur Zersetzung des in Lösung gebrachten Kaliumsulfids der vorigen Operation (Dingl. pol. J. **231**, 434).

Weldon's D. R.-P. 1764 und 2434.

5. Zerlegung des Alkalisulfids bei seiner Bildung im Ofen oder als Lösung durch Metalle wie Eisen, Zink oder deren Sauerstoffverbindungen.

Verf. v. Malherbe, Kopp und Anderen.

Das Kaliumsulfid soll aus Kaliumsulfat und Bariumsulfid hergestellt werden.

Vincent.

6. Zerlegung des Kaliumsulfats durch Bariumcarbonat unter Mitwirkung von Kohlensäure. In letzter Linie Lunge in England patentirt (Dingl. pol. J. **208**, 137).

Lunge's Pat.

7. Die gleiche Umsetzung ohne Kohlensäure; von mir in Frankreich als Nebengewerbe der Baryt-Zuckerindustrie eingeführt und dort von 1868 bis 1874 im Großen betrieben. Siehe Fußnote 1, S. 101.

Mein Verfahren.

8. Kaliumsulfat soll mit einer Lösung von Calciumbicarbonat bereits in der Kälte zu Gyps und Potasche zersetzt werden. Nach Lunge's Mittheilungen fand Schoch bei einem Versuche keine Spur Potasche gebildet.

Französ. Patent 94 531 von Pongowski.

9. Alkalisulfat, welches durch Beimengen von Kieselerde, Thon, Magnesia oder Kalk und Rösten in poröse Form und in Stücke von wenigen Centimetern Durchmesser übergeführt worden ist, wird in stehenden, gußeisernen Retorten bei heller Rothgluth, wobei die Masse ihre lockere Beschaffenheit bewahren muß, zunächst durch Kohlenoxydgas zu Sulfid und Kohlensäure reducirt, darauf bei gelinder Temperatur durch Kohlensäure und Wasserdampf unter Entweichen von Schwefelwasserstoff in Alkalicarbonat umgewandelt. Die Retorten haben am oberen Ende Stutzen zum Eintragen der Masse und am unteren Ende solche zum Entleeren nach der Behandlung, welche (Chem. Ztg. **9**, 1121) durch eine Batterie derselben derart methodisch gestaltet wird, daß an einem Ende des Systems Kohlenoxyd eingeleitet und am anderen Ende Schwefelwasserstoff gewonnen wird. Die beim Ablaugen des Kaliumcarbonats hinterbleibende poröse Masse tritt immer von Neuem in den Kreislauf.

D. R.-P. 31 675 v. Adolf Vogt u. Aug. Figge.

Die Kaliwerke Aschersleben beabsichtigen diese Arbeit mit der Gewinnung des porösen Sulfats (s. S. 374) combinirt in Anwendung zu bringen, wozu sie selbst, sowie Vogt und Figge weitere Patente angemeldet haben. Der zu schwefliger Säure verbrannte Schwefelwasserstoff

könnte nach der Methode von Hargreaves zur Umwandlung des Chlorkaliums in Sulfat dienen.

Hier würde sich auch die Methode anreihen, wonach Alkalisulfat bei dunkler Rothgluth unterhalb seines Schmelzpunktes durch ein Gemenge gleicher Aequivalente Kohlenoxyd und Kohlensäure in Alkalicarbonat umgewandelt wird, während schweflige Säure entweicht, die zur Ueberführung von Alkalichlorid in Sulfat benutzt wird. — Amerik. Patent 320 256 A. Kayser.

10. Darstellung von Alkalialuminat und Zersetzung desselben durch Kohlensäure.

Bildung des Aluminats durch Glühen von Alkalisulfat oder Chlorid durch Thonerde. — Patent v. 1847 Tilghman.

Bildung desselben durch Glühen beider Stoffe unter Zuführung bis auf Rothgluth erhitzten Dampfes (Ber. chem. Ges. 9, 642; Ztschr. f. chem. Großgew. 2, 577). Das Verfahren wurde wegen zu starker Zerstörung der Erzeugungsapparate aufgegeben. — Engl. Patent von 1874 Borster & Grüneberg.

Bildung des Aluminats durch Erhitzen des Alkalisulfids mit nicht ganz seinem Aequivalent Thonerde in einem eisernen Muffelofen und Verwerthung der entweichenden schwefligen Säure auf Schwefelsäure. — D. R.-P. 3280 Siermann.

Bildung desselben durch Zersetzung von Bariumaluminat durch Kaliumsulfat. Das in Wasser lösliche Bariumaluminat soll durch Glühen von Schwerspath mit Bauxit oder Thonerdehydrat und Kohle, Theer u. s. w. gewonnen werden. — D. R.-P. 19767 A. Tedesco, Mügeln.

Zersetzung des mit Thonerde innig gemengten Sulfats in glühenden eisernen Retorten mit überhitztem Dampf oder Kohlenwasserstoff; die Abhitze dient für die Bildung des Sulfats in anderen Retorten, die mit einem vorher getrockneten und zerkleinerten Gemenge von 100 Chlorkalium, 200 bis 300 Thonerdehydrat und 100 Schwefelsäure von 50° B. (das Aequivalent würde 105 beanspruchen!) beschickt sind (Dingl. pol. J. 231, 519). — D. R.-P. 1049 und 1736 R. Sieber.

Glühen eines Gemenges von Kaliumsulfat mit Kohle in Stücken unter sofortigem oder nachträglichem Zusatz von Bauxit und Eisenoxyd als Pulver in einem Flammofen oder einer Muffel; auf 1 Aeq. Thonerde mindestens 1 Aeq. Alkali und 1/2 Aeq. Eisenoxyd (Chem. Ztg. 3, 613). — D. R.-P. 7256 Behnke.

Alkalialuminat durch Glühen von gleichen Aequivalenten des Alkalisulfats mit Thonerde, auch als Bauxit oder Kryolith (Al_2Fl_6, $6NaFl$) gebildet, wird in Lösung durch Kalkmilch ($3CaO$ auf $1Al_2O_3$) zersetzt. — D. R.-P. 1650 u. 2248, G. u. Fr. Löwig, Dresden.

Der Eisengehalt des Bauxits oder Wocheïnits (Thonerdehydrat mit variabelem Gehalt an Eisenoxyd und Kiesel-

erde) geht mit seinem $1^1/_2$ fachen Aeq. Kaliumsulfid in Lösung zusammengebracht in Schwefeleisen und Kalihydrat über. Aus dem unlöslichen Thonerderückstande läßt sich das Schwefeleisen durch verdünnte Salzsäure ausziehen.

D. R.-P. 5589 Condy und Rosenthal.

Kaliumcarbonat giebt schon beim Glühen mit Eisenoxyd seine Kohlensäure ab und geht in Kaliumferrid über, welches mit Wasser von 80 bis 90° in Aetzkali und Eisenoxyd zerfällt.

D. R.-P. 21 593 Löwig, Breslau.

11. Kaliumsulfat durch Aetzbaryt zerlegt und das Bariumsulfat wieder zu Bariumoxyd regenerirt.

Mehrere neuere Methoden.

12. Kaliumsulfat durch Strontiumoxyd zerlegt; das Kaliumsulfat soll hier durch Verdampfen einer Lösung von Chlorkalium mit Ammoniumsulfat ausgefällt werden, wobei am Ende während des Erkaltens Salmiak auskrystallisirt. Letzterer wird durch Calciumcarbonat in Ammoniumcarbonat umgewandelt, mittelst dessen das Strontiumsulfat in Strontiumcarbonat und dann durch Reduction im Ofen wieder in Strontiumoxyd übergeführt wird (Dingl. pol. J. 188, 140).

Vorschlag Ungerer's.

13. Eine Lösung von Kaliumsulfat von 1,1 spec. Gew. (15° B.) soll mit überschüssigem Kalkhydrat versetzt bei 5 bis 6 Atmosphären Druck vollständig in Kalihydrat übergeführt werden; jedenfalls müßte aber die Trennung der Lauge vom Gyps unter Druck vor sich gehen. Siehe S. 406.

Hunter.

14. Alkalisulfat wird in erwärmter, zur Hälfte gesättigter Lösung durch Bleioxyd oder ein Gemenge desselben mit Kalkmilch zu $^2/_3$ in Alkalihydrat übergeführt; in concentrirter Lösung werden nur 45 Proc. desselben umgesetzt. Das in Lösung befindliche Bleioxyd soll durch Alkalisulfid oder Elektrolyse entfernt werden.

Engl. Patent von 1882 Closson.

15. Zersetzen des Alkaliphosphats durch Kalkmilch zur Bildung von Tricalciumphosphat und Alkalihydrat. Das Alkaliphosphat soll durch reducirendes Schmelzen der 12 bis 22 Proc. Phosphorsäure haltenden Thomasschlacken (im Handel mit 17 bis 22 Proc.) mit Eisenerz und Silicatzuschlägen in einem Schachtofen zur Bildung eines Lechs aus Phosphoreisen mit Phosphormangan und Zusammenbringen desselben in geschmolzenem Zustande mit Alkalisulfat dargestellt werden, oder noch einfacher durch Substituiren von Alkalicarbonat an Stelle des Calciumcarbonats beim Verhütten der phosphathaltigen Eisenerze (Chem. Ztg. 9, 1407).

Vorschlag von L. Blum.

Aluminiumphosphat oder Redondophosphat soll durch Schmelzen mit Sand, Alkalisulfat und Kohle in Alkaliphosphat und ein unlösliches Silicat zerlegt werden.

Engl. Patent von 1877 G. E. Davis.

Chlorkalium direct auf Potasche oder Aetzkali verarbeitet.

16. Auf die Beobachtung, daß eine Lösung von Ammoniumsesquicarbonat in mäßig starkem Alkohol bei Zusatz einer Lösung von Chlorkalium, Kaliumbicarbonat ausfallen läßt, glaubte H. de Grousiliers eine Methode der Potaschegewinnung gründen zu können und W. Siemens construirte einen Apparat hierzu; da aber Kaliumbicarbonat in Alkohol löslicher ist als Kaliumcarbonat und letzteres dem Alkohol Wasser entzieht und zerfließt, blieb die Ausbeute zu gering, so daß beide das Verfahren zu einer Methode der Darstellung der Ammoniaksoda ausbildeten (A. W. Hofmann, Amtl. Ber. d. Wiener Weltausst. 1873, 454). D. R.-P. 10552 de Grousiliers.
17. 1 Thl. Chlorkalium wird in concentrirter Lösung mit 4 Thln. Trimethylamin versetzt und Kohlensäure zugeleitet; es bildet sich eine Lösung von Trimethylaminchlorid und Kaliumbicarbonat fällt unlöslich nieder. Kälte, Druck und Umrühren begünstigen die Abscheidung des Kaliumsalzes, welches durch Centrifugen getrennt wird. Das Verfahren ist in kleinem Maßstabe in Croix in Ausübung gewesen, bleibt aber abhängig von der Beschaffung des Trimethylamins (siehe S. 102). D. R.-P. 5786 und 9376 J. Ortlieb.
18. Wird Magnesia oder fein geschlämmter Magnesit in einer Chlorkaliumlösung in Suspension erhalten und unter Druck Kohlensäure eingeleitet, so scheidet sich Magnesiumkaliumcarbonat ab [$3\,MgCO_3 + 2\,KCl + CO_2 + H_2O = 2\,(MgCO_3, KHCO_3) + MgCl_2$], welches getrennt, durch Erhitzen oder Lösen in Wasser in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Das durch die Umsetzung entstandene Chlormagnesium sollte zur Regenerirung der Magnesia dienen, bei der Schwierigkeit dieser Arbeit wurde bisher nur Magnesit von Euböa benutzt und 1885 war die S. 102 erwähnte Staßfurter Fabrik wieder still gelegt (Compt. rend. **92**, 723; Chem. Ind. 1881, 145). D. R.-P. 15218 R. Engel.

    Hier würde sich, am 19. October 1885 angemeldet, die Gewinnung von Kaliumcarbonat aus Chlorkalium oder Kaliumsulfat mittelst kohlensaurer Ammoniakmagnesia und Kohlensäure eng anschließen, worüber Näheres noch nicht veröffentlicht ist. Pat.-Anmeldg. B. 5890, G. Borsche u. F. Brünjes.
19. Auch Zinkoxyd, sowie das Hydrat oder Carbonat scheiden in Berührung mit concentrirter Chlorkaliumlösung und sonst gleicher Behandlung ein Kaliumzinkdoppelcarbonat ab,

welches durch heißes Wasser in seine Bestandtheile zerfällt. Die hinterbliebene Fällungslauge läßt beim Verdampfen zunächst etwas Zinkcarbonat, dann ein Doppelchlorid des Zinks und Kaliums ausfallen, welches durch Lösen und Krystallisiren in seine Bestandtheile getrennt werden kann.

D. R.-P. 19197 P. Wittjen u. E. Cuno.

20. Die bereits von Scheele 1773 beobachtete Umsetzung des Alkalichlorids mit Bleiglätte wurde wiederholt patentirt. Wird eine Chlorkaliumlösung mit Bleioxyd behandelt und Alkohol zugesetzt, so fällt Chlorblei nieder, während Kalihydrat in Alkohol gelöst hinterbleibt. Durch Abdestilliren der Lösung zuletzt mit wenig Wasser hinterbleibt Kalihydrat, wenig verunreinigt durch Zersetzungsproducte des Alkohols; durch Einleiten von Kohlensäure scheidet sich zunächst noch ein wenig kohlensaures Bleioxyd ab und die Lösung enthält Potasche. Aus dem Chlorblei soll durch Eisen das Blei gefällt und dieses wieder in Oxyd übergeführt werden (Chem. Ztg. 7, 1314).

D. R.-P. 23791 Société anonyme lorraine industr. in Nancy.

Chlorkalium wird in 5 Thln. Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge fein geschlämmter Bleiglätte während mehrerer Stunden auf 80 bis 90° erhitzt. Das nach dem Erkalten abgeschiedene Chlorblei soll durch Ammoniumcarbonat in Bleicarbonat und durch Glühen wieder in Bleioxyd umgewandelt werden; der entstandene Salmiak wird durch Manganoxydul auf Ammoniak und Manganchlorür und letzteres durch Erhitzen auf Chlor und Manganoxyd verarbeitet. Das Manganoxyd geht mit Schwefel erhitzt in Manganoxydul zurück.

Engl. Patent 3082 D. E. Knab, Paris.

21. Die schon von Gay-Lussac und Thénard empfohlene Einwirkung von Kieselerde und Wasserdampf auf Alkalichlorid zur Bildung von Alkalisilicat soll durch Zusammenbringen von Alkalichlorid in Blöcken in einem erhitzten Converter mit kohlenstoffarmem, aber möglichst über 4 Proc. Silicium haltendem Roheisen unter Einblasen von heißer Luft und über 300° erhitztem Wasserdampf ausgeführt werden (Chem. Ztg. 9, 160). Das beim früheren Verfahren erhaltene unlösliche Silicat mußte erst durch Zusammenschmelzen mit Alkalicarbonat löslicher gemacht werden, bevor es durch Aetzkalk oder Kohlensäure zersetzt werden konnte.

D. R.-P. 30209 Gilchrist Thomas.

22. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Chlorkalium aus Salzgemengen als Kieselfluorkalium (siehe S. 225); Wagner empfahl letzteres als Handelsproduct einzuführen, da es mit Kalkmilch zersetzt 42,8 Proc. seines Gewichts an Kaliumoxyd ergiebt und auch direct mannigfache Anwendung finden könnte.

Wagner's Jahresb. 1865, 291.

23. Bereits 1851 und 1853 wurden in England an Cooke und Stanley Patente ertheilt, Chlornatrium auf galvanischem Wege zu zerlegen. Hierzu wurden in seine Lösung große Stücke Eisen eingebracht, die durch Kupferstreifen mit Kupferplatten in Verbindung waren, welche in Wasser standen, das nur durch eine poröse Scheidewand von der Kochsalzlösung getrennt war; C. Watt dehnte das Verfahren auf zahlreiche Salzlösungen aus. Nach Wollheim soll ein doppelter, durch ein Diaphragma getrennter Zersetzungstrog an der positiven Elektrode mit einer Carnallitlösung, an der negativen mit einer Lösung von Aetzkali gefüllt werden, die sich durch Wirkung der Elektrolyse auf Kosten der Carnallitlösung immer mehr anreichert, so daß auf einer Seite frische Carnallitlösung zugegeben, und auf der anderen Kalilauge weggenommen wird (Dingl. pol. J. 245, 511). Da die Ascherslebener Kaliwerke die Production der Elektricität durch Kohle ganz im Großen betreiben wollen (zwei Maschinen von je 120 Pferdekraft sind dafür bestimmt), werden sie in der Lage sein zu prüfen, ob unter diesen Verhältnissen obige Methode einen praktischen Werth hat, was im Kleinen nicht der Fall war.

D. R.-P. 16126 Wollheim in Wien.

24. Weinstein giebt mit Kalkmilch zersetzt eine Lösung von Aetzkali und weinsaurem Kalk, der mittelst Schwefelsäure auf Weinsäure verarbeitet wird; da Weinsäure aus concentrirter Chlorkaliumlösung Weinstein abscheidet (siehe S. 224), könnte dies auch als directe Gewinnungsmethode gelten, wenn der Verlust an Weinsäure und ihre Regeneration nicht zu theuer kämen.

D. R.-P. Goldenberg.

25. Wie S. 117 gesagt wurde, geht Chlorkalium mit überschüssiger Oxalsäure in saures oxalsaures Kali über, welches bei seiner im Vergleich zum neutralen Salz sehr geringen Löslichkeit, aus heiß gesättigter Lösung fast vollständig abgeschieden wird; durch Zusatz von Kalkmilch ließe sich die Oxalsäure unter Gewinnung von Kalihydrat wieder trennen, doch machen die Verluste und Kosten der Regeneration den Vortheil dieser Methode illusorisch.

26. Das Gleiche gilt für die Potaschegewinnung nach Bohlig, wonach Kaliumhydroxalat mit einer entsprechenden Menge kohlensaurer Magnesia in einem geschlossenen Gefäße unter Umrühren zersetzt werden soll; es bildet sich Kaliumbicarbonat und oxalsaure Magnesia. Letztere wird durch Zusammenbringen mit Salzsäure und Chlorkalium in geeignetem Verhältniß wiederum zu Kaliumbioxalat und Chlormagnesium zerlegt. Durch Kochen der Lösung des Bicarbonats mit aus Chlormagnesium gewonnener Mag-

nesia soll Magnesiumcarbonat regenerirt werden. Daß diese oxalsaure Magnesia mit der Gewinnung der Oxalsäure vereinigt aus den Rohschmelzen ausgefällt werden soll, macht die Methode nicht praktischer, da Bohlig zur Fällung des rohen Kaliumoxalats Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat verwendet, also hier eine noch größere Quantität mit Leichtigkeit als Aetzkali zu gewinnendes Kaliumsalz in Chlorkalium oder Kaliumsulfat überführen will (Dingl. pol. J. **224**, 621; Wagner's Jahresb. 1877, 291).

D. R.-P. von Bohlig.

Darstellung der Potasche nach Leblanc.

Rohmaterialien. Vom Kaliumsulfat eignet sich besonders das lockere und doch schwere Product, welches mittelst Schwefelsäure aus Chlorkalium gewonnen wird und noch eine geringe Menge freier Säure enthalten darf, aber von harten Knollen oder Schmelzstücken frei sein soll. Kaliumsulfat in größeren harten Krystallen muß erst auf einem Kollergange oder Walzwerke zerkleinert werden; das durch Umsetzung des Schoenits in sehr feiner Form erhaltene Product wird, wenn es staubig trocken ist, durch die Bewegung der Ofenluft leicht mit fortgeführt, es muß deshalb vorher mit Kalk und Kohle gut gemengt und lieber noch etwas feucht eingetragen werden.

Bei Vorster & Grüneberg werden auch die an Kaliumsulfat reichen, bei der Gewinnung des Schoenits, siehe S. 358, resultirenden Gemenge mit oft 20 Proc. Kaliummagnesiumsulfat ohne Nachtheil der Schmelzarbeit beigefügt.

Als Kalk ist am besten der erdig lockere Süßwasserkalk geeignet, wie solcher im Bereiche des Muschelkalkes in den Thälern oft in mächtiger Schicht abgesetzt ist. Bei Jena tritt er mit einem Reingehalt von 99,5 Proc. vielverbreitet auf und hat in Folge seines Entstehens durch Inkrustation von Moosen und Pflanzentheilen die locker poröse Beschaffenheit, die ihn ohne weitere Zerkleinerung besser geeignet macht als dichte Kreide, welche beim Schmelzen eine höhere Temperatur erfordert. Von härteren Kalksteinen sind an Magnesia und Kieselerde arme oder freie auszuwählen und mindestens bis zu Erbsengröße zu zerkleinern.

Als Mischkohlen verwendet man gewöhnlich abgesiebtes Kohlenklein, dessen stückiger Theil etwa Erbsengröße hat, zieht aber fette, backende Steinkohlen, welche auch das Verstäuben des Sulfats besser verhüten, den mageren vor; doch kommt für die Zersetzung ihre Ergiebigkeit an dem bei der höheren Temperatur in Wirkung tretenden Coaks noch mehr in Frage. Ebenso ist es wichtig, solche zu wählen, die nicht über 6 Proc. Asche und darin wiederum möglichst wenig Kieselerde oder Schwefelverbindungen enthalten. Unreines Kohlenklein kann auch durch Separation mit einer concentrirten Salzlösung (in Staßfurt war Chlormagnesiumlauge von 36° B. hierzu verwandt worden) vom Schiefergehalt ge-

reinigt werden. Als sogenannte Staub- oder Waschkohle bezog ich von sächsischen Gruben ein Product, welches von Kiesen frei war und wenig über 4 Proc. Asche enthielt, gleicher Zeit aber kaum 1/3 des Preises der Stückkohle kostete.

Theorie des Vorganges. Nach der Angabe von Leblanc sollen 100 Thle. Natriumsulfat, 100 Thle. Kreide und 50 Thle. Kohle mit einander geschmolzen werden; für Kaliumsulfat würde dies auf 100 Thle. desselben 81,5 Thle. Kreide und 40,8 Thle. Kohle ausmachen.

Wie bei der Sodafabrikation die Praxis gar nicht sehr weit von dieser ersten Angabe abgewichen und neuerer Zeit sogar wieder mehr darauf zurückgekommen ist, lassen sich auch für die Potaschefabrikation diese Verhältnisse festhalten, obschon der geringeren Reinheit und der bequemeren Arbeit halber meist etwas mehr Kalk und Kohle angewandt wird.

Nach Scheurer-Kestner's Ansicht (Dingl. pol. J. 185, 214; Wagner's Jahresb. 1867, 178), die auch Lunge[1]) für die annehmbarste hält, ist entgegen der früheren Annahme der Bildung eines Calciumoxysulfids der Vorgang beim Schmelzproceß für Soda der nachfolgende: Zunächst findet an der Oberfläche des im Ofen ausgebreiteten Gemenges eine Reduction des Natriumsulfats zu Schwefelnatrium statt, wobei Kohlensäure entweicht. Beim ersten Durcharbeiten der Masse ist neben dem schon reichlich vorhandenen Schwefelnatrium an der Oberfläche auch bereits etwas Aetzkalk entstanden, welcher jedoch die aus den unteren Schichten kommende Kohlensäure aufnimmt und wieder zu Calciumcarbonat regenerirt wird. Das gebildete Schwefelnatrium zersetzt sich beim Schmelzen mit dem in die Masse skeletartig eingelagerten Calciumcarbonat zu Natriumcarbonat und Schwefelcalcium. Sobald alles Natriumsulfat reducirt ist und die Kohlensäureentwickelung nachläßt, steigt die Temperatur der Schmelze und das überschüssige Calciumcarbonat beginnt sich zu zersetzen, wobei Kohlenoxydgas entweicht.

Die Entwickelung dieses sich entzündenden Gases giebt das beste Merkmal für die vollendete Zersetzung ab, zugleich ist sie es, welche der bereits dicker gewordenen Masse die poröse Beschaffenheit bewahrt, die das Auslaugen erleichtert.

Die drei Hauptmomente des Vorganges lassen sich durch nachfolgende Gleichungen darstellen:

$$1)\ 5K_2SO_4 + 10C = 5K_2S + 10CO_2;$$
$$2)\ 5K_2S + 5CaCO_3 = 5K_2CO_3 + 5CaS;$$
$$3)\ 2CaCO_3 + 2C = 2CaO + 4CO.$$

Es würden demnach in gegenseitige Wirkung treten 5 Mol. Kaliumsulfat, 7 Mol. Calciumcarbonat und 12 Atome Kohle; von letzterer wären 2 Atome nicht eigentlich für die Zersetzung nöthig, sondern nur für die bessere praktische Verarbeitung der Schmelzen.

Auf 100 Thle. Kaliumsulfat verlangt dieses Verhältniß 80,4 Thle. Calciumcarbonat und 16,5 Thle. Kohle, wobei aber diejenige Kohle, welche im

[1]) Bei der großen Analogie der Vorgänge sei auch hier auf die eingehendere und gediegene Darstellung der Sodaindustrie durch Lunge verwiesen.

Ofen wegbrennt, bevor noch die Masse die zur Einwirkung nöthige Hitze erlangt hat, nicht in Betracht gezogen ist.

Schmelzoperation. Die hierfür gebräuchlichen Schmelzöfen sind entweder Oefen für Handarbeit oder mechanisch wirkende Rotiröfen. Da letztere, welche theils liegende, durch außen herumlaufende Zahnreifen gedrehte Cylinder darstellen, theils flach sind, wie der Mactear'sche, der seinem Sulfatofen Fig. 112 ähnelt, meist nur für eine sehr große Production von Vortheil sind, werden zur Darstellung der Potasche wohl ausschließlich Oefen für Handarbeit benutzt, welche des beschränkten Raumes halber hier allein beschrieben werden können.

Die Fig. 122 bis 125 stellen einen derartigen Schmelzofen im Maßstabe von 1,25 cm = 1 m dar. Zur besseren Ausnutzung läßt man die mit einem hohen Wärmegrade abgehende Ofenluft noch unter einer Verdampfpfanne *D* (bei Soda meist über einer solchen) wegstreichen, in welcher die vom Extrahiren der Schmelzen gewonnenen Laugen verdampft werden; außerdem hat man aber den Ofen selbst in zwei Abtheilungen getheilt, von denen nur die vordere *B* zum Schmelzen benutzt wird, während die hintere *C* zum Vorwärmen der Sulfatgemische dient. Die Feuerluft strömt von der Feuerung *A* mit Aschenfall *g* über die Feuerbrücke *o* hinweg durch den Schmelzraum *B* und den Vorwärmeraum *C* unter den Sattel *m* der Pfanne *D*, theilt sich dann hinter dieser und kehrt in den seitlichen Zügen *b* nach vorn zurück. Beide fallen darauf in den quer überlaufenden Zug *c*, bei *d* sich wieder vereinigend und vollführen unterhalb der Arbeitssohle in den durch die Zunge *n* getrennten Zügen *d* und *e* noch eine Hin- und Rücktour, um dann durch *f* in den nach dem Schornstein führenden Fuchs zu gelangen. Die den ersten Lauf der Feuerluft begrenzende, durch Punkte unterbrochene Linie, welche unter der Pfanne ihre Fortsetzung in den Linien *a* findet, bezeichnet zugleich das Widerlager für das Gewölbe *l*, die weiteren Züge sind durch Pfeile angedeutet. Die mit den zwei hinter einander liegenden Reihen der Roststäbe in gleichem Niveau angebrachte, gußeiserne Eingangsplatte für die Feuerung ist hier weggedacht, auch sind die Thüren für die Arbeitsöffnungen und die Feuerung nicht angegeben. Der Längsschnitt, Fig. 122, zeigt bei *D* ein Stück der seitlichen Einmauerung, bei *i* die Seitenwand der Pfanne, vorn ist auf eine kurze Strecke auch der Sattel derselben im Längsschnitt sichtbar; hinter der Pfanne ist *k* eine Reinigungsöffnung für die Züge. Der Horizontalschnitt ist in der Höhe des Widerlagers dargestellt, nur die mit Lauge gefüllte Pfanne ist von oben gesehen.

Da eine auch von unten geheizte Arbeitssohle einer stärkeren Abnutzung unterliegt, hat man neuerer Zeit auch in Deutschland, wo diese Einrichtung gerade in Gebrauch war, dieselbe verlassen, schließt dann aber gern noch eine zweite Pfanne zum Verdampfen von Lauge an. Die Potasche hat in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, zwischen den Steinen unter die Sohle zu dringen und diese zu erheben; bei den Sodaschmelzöfen ist dies nicht der Fall, vielmehr nutzt sich hier die Sohle von oben her ab und es bildet sich bald eine muldenförmige Vertiefung. Aus diesem Grunde wird die Sohle der Sodaschmelzöfen

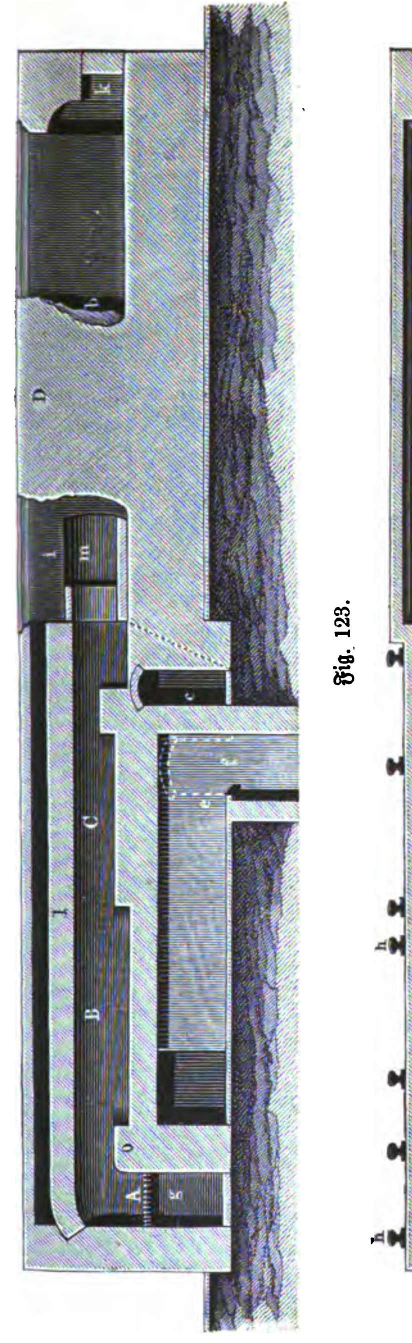


Fig. 122.

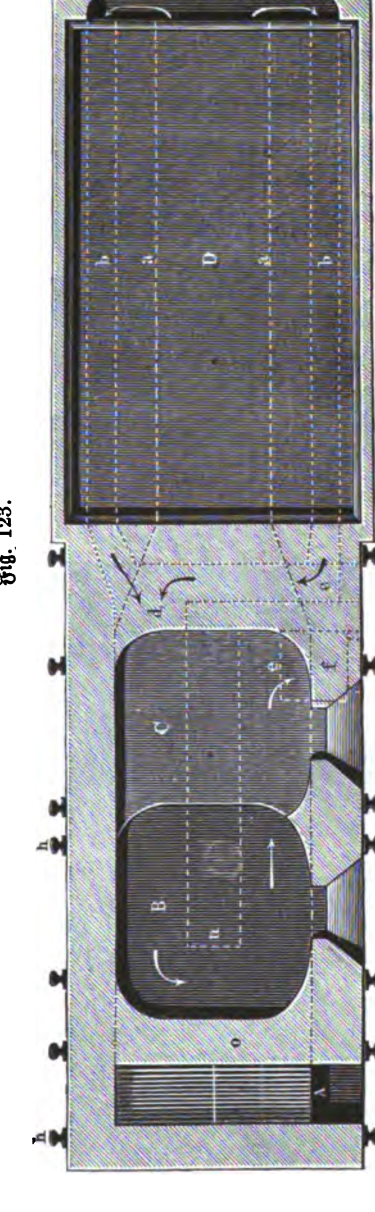


Fig. 123.

ganz eben mit geringer Neigung nach der Arbeitsthür zu ausgeführt, während man den Potaschеschmelzöfen gleich bei der Herstellung der Längsrichtung nach eine in der Mitte 5 cm betragende Ausbuchtung giebt (siehe Fig. 124), die weniger leicht ein Heben der Sohle zu Stande kommen läßt. Hierzu wird auf der nächst tieferen Schicht der Herdsohle, auf welcher bereits die Umfassungsmauern nach außen mit gewöhnlichen Steinen, nach innen mit Chamottesteinen aufgeführt waren, durch Auflage eines dicken Betons aus Chamotteziegelstücken, wie sie beim Behauen der Steine abfallen, aus Chamotteknorpeln vom Sieben des Chamottemehls und aus feuerfestem Thon nach beiden Seiten die gewünschte flache Neigung gegeben und auf dieses festgestampfte Bett die eigentliche Rollschicht (pavée) trocken mittelst eines Schlägels so dicht als möglich auf die hohe Kante (de champ) eingesetzt. Die flache Rundung wird hierbei durch Zwischenlage einer Anzahl Reihen von Gewölbesteinen erreicht, die aber gleich wie die übrigen, Chamottesteine von bester Qualität und auch zäh und dicht sein müssen. Noch haltbarer wird die Sohle, wenn die Steine zwar wieder in der Längsrichtung, aber auf den Kopf (debout) gestellt und dabei förmlich an einander abgeschliffen werden; für die Sohle des Vorwärmeraumes ist dies unnöthig, auch wird dieselbe flach angelegt. Nach Fertigstellen dieser Sohlen wird ein Gemenge von feuerfestem Thon und Chamottemehl, mit Wasser ganz dünn zerrührt, in den Ofen eingegossen und mit einem Borstwische sorgfältig bis zur Sättigung in alle Fugen eingestrichen. Auf die Umfassungsmauern wird hierauf durch drei Flachschichten zugeschärfter Steine das Widerlager (coussinet) für das flache Gewölbe aus auf den Kopf gestellten, quer überlaufenden Steinen hergerichtet und hierzu werden, wie für die gesammten inneren, feuerberührten Flächen bis zu einer Steindicke unterhalb des Rostes Chamottesteine verwendet.

Fig. 124.

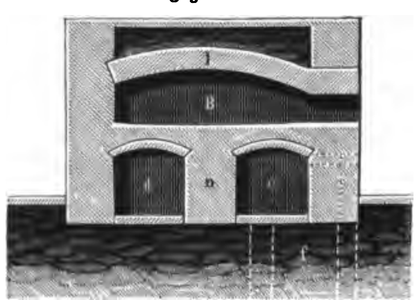
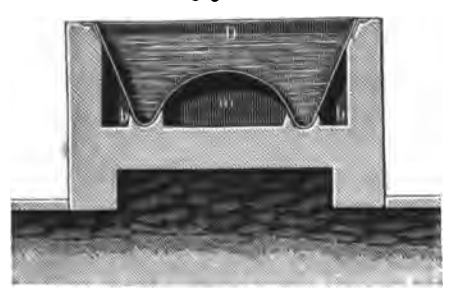


Fig. 125.



Die Umfassungsmauern werden in der Höhe des Arbeitsraumes und Widerlagers von außen noch mit gußeisernen Platten verblendet, welche durch die Ankersäulen, hier als Eisenbahnschienen *h* dargestellt, gefaßt werden. Von den Ankersäulen getragen, läuft vor jeder Arbeitsthür, 5 cm über der Sohle derselben, ein wegziehbarer, kräftiger, runder Eisenstab quer über, der zum Auflegen des hier der Hitze halber sehr kräftigen und schweren Arbeitszeuges (Gezähe) dient;

bei letzterem spielt ebenfalls die Krücke, Fig. 73, S. 213, die Hauptrolle und muß in mehreren Exemplaren vorhanden sein, da sie bei der Arbeit rothglühend und biegsam wird. Nächst ihr dienen zum Wenden der Masse Spatel (Fig. 71, S. 213) mit kräftiger Endplatte von oft 35 bis 45 cm Länge bei 13 bis 15 cm Breite, die namentlich auch zum Ueberführen des Gemenges aus dem Vorwärmeraum in den Schmelzraum benutzt werden.

Gasöfen dürften sich nur empfehlen, wenn es sich um die Verwerthung eines billigeren Heizmaterials handelt, wenn dieselben außerdem direct mit dem Ofen verbunden sind und ein Vorwärmen der Verbrennungsluft durch die abgehenden Heizgase gestatten. Das System Ponsard (récupérateur de chaleur), welches diesen Anforderungen entspricht, bewährte sich in Croix nicht, vielleicht aber nur, weil eine leichte Reinigung von Flugasche der aus Hohlziegeln hergestellten Züge zum Heizen der Verbrennungsluft nicht genügend vorgesehen war.

In einem Schmelzraume von 5 qm Oberfläche können in 24 Stunden 17 Schmelzen mit je 250 kg Sulfat ausgeführt werden, von denen also jede 75 Minuten beansprucht. Bei 6 qm Schmelzraum ist es auch möglich, 20 bis 22 gleichgroße Schmelzen zu verarbeiten; da aber bei kleinen Schmelzen die Temperatur besser zu reguliren ist und das Mauerwerk weniger leidet, ist es vortheilhafter, lieber nur 150 kg oder selbst 125 kg Sulfat für jede Schmelze zu verwenden, wobei dann höchstens 40 bis 50 Minuten für die Fertigstellung einer solchen nöthig sind, so daß deren also 28 bis 40 mit ungefähr dem nämlichen Ergebniß in der gleichen Zeit fertig werden können.

Für 100 Thle. Sulfat nimmt man im Beginne der Arbeit etwa 96 bis 100 Thle. Kalk und 60 bis 64 Thle. trockene Steinkohle. Nach einigen Tagen, wenn der Ofen seinen normalen Hitzgrad angenommen hat, kann man das Verhältniß von Kalk und Kohle meist bedeutend verringern, was am besten nach und nach und unter eingehender Controle durch Analysiren sämmtlicher fertig gewordener Schmelzen geschieht. Für 100 Thle. Kaliumsulfat wird man dann abhängig von der Qualität meist nur 80 bis 90 Thle. Kalk und 40 bis 50 Thle. Steinkohle nöthig haben.

Diese Substanzen werden gewöhnlich erst vor der Thür des Vorwärmeraumes mittelst der Schaufel gemischt, um zu rechter Zeit bereit zu sein. Sobald dann eine fertige Schmelze herausgezogen ist, wird die im Vorwärmeraum ruhende nach dem hellrothglühenden Schmelzraume übergeschoben und darauf unter Einwerfen mittelst der Schaufel durch ein neues Gemisch ersetzt. Wo die Niveauverhältnisse es ohne besondere Arbeit erlauben, kann das Gemenge auch in einem spaltförmig durch das Gewölbe des Vorwärmeraumes eintretenden, gußeisernen Trichter vorgewärmt und dann eingelassen werden. Acht bis zehn Minuten, nachdem die Arbeitsthüren geschlossen worden waren, beginnt das übergeschobene Gemisch an der Oberfläche zu schmelzen, worauf man dasselbe mit dem Spatel, oder wie die deutschen Arbeiter dies meist vorziehen, mit einer leichteren Krücke etwas zu wenden sucht; in ähnlichen weiterhin immer kürzeren Zwischenräumen wird dies nun mit den schweren Krücken wiederholt, wobei eine kleine Schmelze nach etwa 30 Minuten in den Zustand eines mehr und mehr dünnen, gehackten Breies übergegangen ist, aus welchem Gasblasen entweichen. Soda-

schmelze erreicht hierbei nicht den Grad der Flüssigkeit wie Potascheschmelze. Die Ursache dieses Schmelzens liegt in dem Entstehen des leichter flüssigen Schwefelkaliums und es muß von da ab die Umsetzung desselben mit dem vorhandenen und theilweise aus Aetzkalk wieder regenerirten Calciumcarbonat zu Kaliumcarbonat und Schwefelcalcium durch noch fleißigeres Durcharbeiten befördert werden. In dem Maße, wie diese fortschreitet, wird die Masse bei der Sodaschmelze wieder dicker und als Product der Zersetzung des Kalküberschusses mit der Kohle beginnt nun Kohlenoxyd zu entweichen, welches bei seinem Ueberragen mit züngelnden Flämmchen wegbrennt. Bei der Potascheschmelze ist das Dickerwerden, namentlich bei größeren Schmelzen, weniger gut wahrzunehmen, der Arbeiter muß sich also mehr nach dem Entweichen der entzündlichen Gasblasen richten und sobald ein geringes Nachlassen derselben eintritt, die dünnbreiige Masse mittelst der Krücke möglichst rasch aus dem Ofen herausziehen.

Zur Aufnahme derselben dienen eisenblecherne, viereckige, nach oben sich wenig erweiternde Kästen, oder flache zweiräderige Kippwagen, von etwa 40 cm größter Tiefe, welche dicht vor den Ofen geschoben werden, so daß die Masse über die etwas vorstehende Thürplatte hinweg in dieselben einfließt. Auch im Kasten hebt sie sich noch durch Gasentwickelung und nimmt hierdurch während des Erkaltens die für das Auslaugen so wichtige Beschaffenheit an. Bei noch reichlichem Entweichen von Gas kann man sie auch hier noch mehrmals mit einer kleinen Krücke durchrühren, um in der so rascher erkaltenden Masse das Gas gleichmäßiger zu vertheilen. In Außig läßt man die ganze letzte Phase der Arbeit in diesen Behältern verlaufen und rührt hier nach Befinden noch etwas Kohle ein.

Die Temperatur der Schmelze erhebt sich während der Operation von 700° auf etwa 900°; es ist daher nicht zu verwundern, daß, wenn man die Entwickelung des Kohlenoxyds im Ofen selbst zu Ende kommen läßt, sehr rasch ein Verbrennen derselben unter Rückbildung von Schwefelkalium und dessen Oxydationsproducten eintritt. Hat man dagegen die Schmelze zu früh gezogen, oder war die Hitze im Ofen zu gering, so enthält dieselbe noch unzersetztes Kaliumsulfat. Eine gute Potascheschmelze soll höchstens 0,5 bis 1,5 Proc. des letzteren und etwa 0,5 Proc. Schwefelkalium enthalten, daneben aber das Kalihydrat mit inbegriffen 40 bis 45 Thle. Potasche.

Je geringer der Ueberschuß des Kalkes und der Mischkohle ist, desto weniger entsteht beim Auslaugen Kalihydrat. Das Gleiche gilt auch für die Bildung von Cyanverbindungen in der Schmelze, welche besonders auf Kosten des Stickstoffgehaltes der Kohle entstehen. Die schlesischen und sächsischen Steinkohlen sind arm hieran, hingegen sind einzelne englische Kohlen so reich, daß sie die Gewinnung von etwas Ferrocyankalium (meist weniger als 1 Proc. der Potasche) als Nebenproduct ermöglichen. Niedrige Schmelztemperatur begünstigt diese Bildung, ebenso auch nochmaliger Zusatz von Kohle zur Schmelze, während bereits viel Kaliumcarbonat entstanden war. Die Ammoniakexhalation, die den Schmelzen namentlich auch beim Feuchtwerden anhaftet, rührt von der Zersetzung cyansauren Kaliums her, welches durch Oxydation aus Cyankalium entstanden ist ($CONK + 2H_2O = CO(OH)(OK) + NH_3$). In der Sodaindustrie bildet

das Ferrocyannatrium einen großen Uebelstand, da es sich nicht wie bei der Potasche durch Krystallisation nach dem Verdampfen abscheiden läßt und der Soda beim Calciniren eine gelbe Färbung ertheilt. Unter den vielfachen Bestrebungen zur Bekämpfung der Bildung von Cyanverbindungen hat Péchiney (D. R.-P. Nr. 505 und 10 929) den meisten Erfolg für die directe Gewinnung weißer Soda gehabt. Das Wesentliche seines Verfahrens besteht in der Anwendung einer hohen Schmelztemperatur bei geringem Verhältniß von Kalk und Kohle in der Mischung und Beimengen von etwas frischem Sulfat im Augenblicke, bevor die Schmelze ausgezogen wird. Wie man bereits früher erkannt hatte, bilden sich die Cyanverbindungen erst gegen Ende des Schmelzens, wenn unzersetztes Sulfat nicht mehr vorhanden ist; durch eine frische Beigabe desselben wird bereits entstandenes Alkalicyanid zu dem leichter zersetzbaren cyansauren Kalium oxydirt und die Bildung weiteren Cyankaliums verhindert ($K_2SO_4 + 4CNK = K_2S + 4CONK$). Weldon (D. R.-P. Nr. 2006) fand günstiger, gleichzeitig auch noch etwas Kalkstaub nachzugeben.

Auf Potasche angewendet, würde das vereinigte Péchiney-Weldon'sche Verfahren für 100 Thle. Kaliumsulfat 61,1 bis 64,7 Thle. Calciumcarbonat und 31,1 bis 33,9 Thle. Steinkohlenklein als Mischung verlangen, die bei hoher Temperatur geschmolzen, vor dem Ziehen noch einen Zusatz von 12 Thln. Sulfat und 6 Thln. Kalkpulver erhalten würde. Allhusen (Engl. Pat. 3022) will den ähnlichen Effect bei rotirenden Oefen dadurch erreichen, daß er erst nur 90 Proc. der Charge der Reaction unterwirft und dann den Rest in erhitztem Zustande zufügt. J. Mactear (Engl. Pat. 3079) läßt außer dem früher bereits von ihm angewandten nachträglichen Kalkzusatz als Sauerstoff abgebende Substanzen auf 100 Thle. Kaliumsulfat 5 Thle. Gyps oder 1 Thl. Eisenoxyd, eventuell auch die Sulfate des Ba, Sr, Mg oder Mn_2O_3 zusetzen.

Das Gewicht der gewonnenen Schmelzen oder Brode beträgt bei einer mittleren Quantität Kalk von 100 Thln. verschmolzenem Kaliumsulfat etwa 157 bis 163 Thle.; in einer Fabrik, wo viel Kalk angewandt wurde, kam dasselbe auf 179 Thle. Die Schmelzen müssen erkaltet sich leicht aus den Kästen herauslösen und auf dem Bruche durchweg porös wie Bimsstein und schiefergrau von Farbe sein, während die Oberfläche heller oder dunkler leberbraun ist. In der Masse zerstreut sind noch Kohlentheilchen, hier und da auch Kalkstückchen sichtbar, was einen Ueberschuß derselben anzeigt. Dagegen würden Streifen von Kohle oder Kreide auf ein schlechtes Mischen und Durcharbeiten schließen lassen. Schwarze oder violette Brode sind meist sehr dicht und von schlechter Qualität in Folge zu kurzen Aufenthalts im Ofen; verbrannte Brode, die zu lange im Feuer gewesen, zeigen ebenfalls eine dichte Beschaffenheit, haben aber bald stellenweise, bald durchweg eine ins Röthliche ziehende Farbe.

Zur Controle des Schmelzbetriebes werden die einzelnen Schmelzen oder auch die vom Ablaugen derselben gewonnenen Filterlaugen untersucht. Gute Schmelzen enthalten auf 100 Thle.:

36 bis 46 Thle. Kaliumcarbonat,
0,4 „ 1,5 „ Kaliumsulfat und
0,3 „ 1,0 „ Kaliumsulfid.

Lunge läßt 10 g fein geriebene Schmelze (ein Durchschnittsmuster) mit Wasser von 35° eine Viertelstunde lang schütteln und erkaltet zu 205 ccm auffüllen. Nach dem Mischen und gutem Absitzen werden je 20 ccm der klaren Flüssigkeit für die verschiedenen Proben verwandt.

Für die Bestimmung des alkalischen Titers durch Normalsäure wird zunächst diese im Ueberschuß und dann erst Lackmus zugesetzt und mit Alkali zurücktitrirt. Besser ist es, weder Lackmus noch Phenacetolin hierbei zu verwenden, da dieselben bei Gegenwart von schwefliger Säure ein verschiedenes Resultat ergeben, je nachdem auf Blau oder Roth titrirt wird. Im Uebrigen bieten die Theerfarbstoffe als Indicatoren sehr scharfe Farbenübergänge (siehe hierzu Dingl. pol. J. **243**, 423; **246**, 281; **250**, 182 und 531, siehe auch Lunge's Taschenbuch für Soda- u. s. w. Fabrikanten 1883) und ermöglichen, da die Titrirung immer kalt geschieht, einen großen Gewinn an Zeit; jedoch ist Uebung mit reinen Substanzen für die vielseitige Anwendung derselben zu empfehlen. Da schwache Färbung meist vortheilhafter ist, genügen von einer Lösung mit 0,05 Proc. des Farbstoffes 2 Tropfen für 20 bis 50 ccm Flüssigkeit. Methylorange wird hierbei durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure nicht berührt, dagegen ändert der erste Tropfen freie Mineralsäure (Oxalsäure ist nicht zu verwenden) die orangerothe Farbe in Hellgelb um. Gegenüber Lackmus, Methylorange und Phenacetolin ist das Bisulfit ($KHSO_3$) das neutrale Salz, gegenüber Rosolsäure und Phenolphtaleïn dagegen das Sulfit (K_2SO_3), so daß man letztere beide nur unter Beobachtung dieser Eigenthümlichkeit benutzen darf.

Um Kalihydrat neben Kaliumcarbonat oder Aetzkalk neben Calciumcarbonat zu bestimmen, ist die schmutziggrüne, alkoholische Lösung des Phenacetolins sehr geeignet, welche durch Kalihydrat oder Aetzkalk gelb, durch die Carbonate beider rosenroth und durch Mineralsäuren wieder goldgelb gefärbt wird. Man fügt also so lange Normalsäure zu, bis die an der Einfallstelle erscheinende, aber rasch wieder verschwindende rothe Färbung bleibt und dabei nicht nur als Rosaschein, sondern in entschiedener Nuance auftritt. In diesem Zeitpunkt ist nur noch Carbonat vorhanden und bei weiterem Zusatz nimmt die rothe Färbung noch etwas an Intensität zu, geht aber durch den ersten Tropfen überschüssiger Säure in Goldgelb über. Bei Kalk liest man ab, sobald das Rothwerden einige Secunden auf sich warten läßt, aber bleibend ist; bei reinem Aetzkalk fügt man zur Erkennung der Endreaction ein Körnchen Calciumcarbonat zu.

Bei Rohlösung einer Schmelze tritt die Rothfärbung ein, ehe Schwefelnatrium angegriffen ist, da dieses sich hier wie ein Carbonat verhält, Entfärbung erfolgt erst, wenn beide zersetzt sind. Trotz der Färbung der Rohlösung ist diese Bestimmung hier bei einiger Uebung genauer, als die mittelst Fällen durch Chlorbarium, weil letzteres nur bei geringem Verhältniß anwesenden Carbonats gute Resultate giebt. Bei rohem Aetznatron, dessen Lösung ebenfalls gefärbt ist, macht man eine Probe direct und eine zweite nach dem vorherigen Fällen des Alkalicarbonats durch Chlorbarium in der Siedhitze.

Um Schwefelkalium neben Alkalisulfit zu bestimmen, stellt man eine weite Probe an, wobei in der doppelten Quantität der Lösung durch Zusatz von

überschüssigem Zinkacetat das Schwefelkalium zersetzt und von Neuem zu einem bekannten Volumen aufgefüllt wird. Nach dem Abfiltriren wird mit der Hälfte des neuen Volumens der Versuch sofort vorgenommen. Am sichersten dient hierbei Zehntel-Normal-Jodlösung, welche sämmtliche oxydirbaren Schwefelverbindungen der Rohsoda anzeigt. Nach Lunge werden 5 ccm der Rohlauge auf 200 ccm verdünnt, Stärkelösung zugesetzt, darauf mit Essigsäure angesäuert und sofort mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titrirt.

Das Schwefelkalium kann auch durch eine zehntelnormale Lösung von Zinkacetat direct bestimmt werden, wobei man sich auf Filtrirpapier oder auf eine Porcellanplatte gebrachter Tropfen kalischer Bleilösung als Indicator bedient. Noch genauer ist diese Fällung durch ammoniakalische Silberlösung nach Lestelle (s. Mohr, Titrirmethode).

Die Bestimmung des Sulfatgehaltes geschieht durch Chlorbarium in der kochenden mit Salzsäure übersättigten Lösung oder auch maßanalytisch. Zur raschen oberflächlichen Beurtheilung vergleicht Lunge die mit überschüssiger Salzsäure und Chlorbarium versetzte und zum doppelten Volumen gebrachte Lösung mit vorräthigen, frisch aufzuschüttelnden Lösungen, die je den Barytniederschlag von 1, 2 oder 4 mg Kaliumsulfat enthalten (siehe hierzu S. 229).

Das in der Rohlösung vorhandene Eisen findet sich daselbst theils als Schwefeleisen-Schwefelkalium, $K_2Fe_2S_3$, welches der Lauge die grünliche Färbung ertheilt, durch Kohlensäure oder Zusatz von gerade hinreichender Menge Natriumbicarbonat aber unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt wird, theils als Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Die Bestimmung des letzteren kann nach Hurter, Schäppi und Lunge (Dingl. pol. J. **243**, 490 u. **246**, 282) in folgender Weise geschehen: 100 ccm der Lauge (von der jedoch 1 Liter nicht mehr als 2 g KCy enthalten darf) werden durch eine Lösung von Chlorkalk oder durch Bromwasser oxydirt, bis ein Tropfen der Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gebläut wird. Die hierzu nöthige Menge wird am besten durch einen vorläufigen Versuch festgestellt. Die oxydirte Lauge wird mit Salzsäure angesäuert und aus einer Bürette Zwanzigstel-Normal-Kupferlösung (enthaltend 12,47 g Kupfervitriol im Liter) zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen Eisenvitriollösung (1:100) zusammengebracht, wobei am Ende der Fällung des Ferridcyankupfers keine blaue Färbung mehr eintritt, sondern der gelbe Niederschlag sich durch Reduction zu Ferrocyankupfer deutlich rosa färbt. Da hierbei aber das Resultat nur 80 bis 84 Proc. der nach der Formel:

$$K_6FeCy_{12} + 3CuSO_4 = Cu_3Fe_2Cy_{14} + K_2SO_4$$

zu erwartenden Umsetzung ergiebt, muß der Cyantiter der Kupferlösung durch einen directen Versuch mit reinem Ferrocyankalium festgestellt werden.

Noch genauer ist es vielleicht, die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Eisenchlorid im Ueberschuß zu fällen, das Berlinerblau abzufiltriren und vollkommen auszuwaschen, darauf aber in Natronlauge zu lösen, wobei Eisenoxyd hinterbleibt und Ferrocyannatrium entsteht, dessen Lösung man zu einem bestimmten Volumen auffüllt und nach dem Filtriren durch Chamäleon bis zum

Ofen wegbrennt, bevor noch die Masse die zur Einwirkung nöthige Hitze erlangt hat, nicht in Betracht gezogen ist.

Schmelzoperation. Die hierfür gebräuchlichen Schmelzöfen sind entweder Oefen für Handarbeit oder mechanisch wirkende Rotiröfen. Da letztere, welche theils liegende, durch außen herumlaufende Zahnreifen gedrehte Cylinder darstellen, theils flach sind, wie der Mactear'sche, der seinem Sulfatofen Fig. 112 ähnelt, meist nur für eine sehr große Production von Vortheil sind, werden zur Darstellung der Potasche wohl ausschließlich Oefen für Handarbeit benutzt, welche des beschränkten Raumes halber hier allein beschrieben werden können.

Die Fig. 122 bis 125 stellen einen derartigen Schmelzofen im Maßstabe von 1,25 cm = 1 m dar. Zur besseren Ausnutzung läßt man die mit einem hohen Wärmegrade abgehende Ofenluft noch unter einer Verdampfpfanne *D* (bei Soda meist über einer solchen) wegstreichen, in welcher die vom Extrahiren der Schmelzen gewonnenen Laugen verdampft werden; außerdem hat man aber den Ofen selbst in zwei Abtheilungen getheilt, von denen nur die vordere *B* zum Schmelzen benutzt wird, während die hintere *C* zum Vorwärmen der Sulfatgemische dient. Die Feuerluft strömt von der Feuerung *A* mit Aschenfall *g* über die Feuerbrücke *o* hinweg durch den Schmelzraum *B* und den Vorwärmeraum *C* unter den Sattel *m* der Pfanne *D*, theilt sich dann hinter dieser und kehrt in den seitlichen Zügen *b* nach vorn zurück. Beide fallen darauf in den quer überlaufenden Zug *c*, bei *d* sich wieder vereinigend und vollführen unterhalb der Arbeitssohle in den durch die Zunge *n* getrennten Zügen *d* und *e* noch eine Hin- und Rücktour, um dann durch *f* in den nach dem Schornstein führenden Fuchs zu gelangen. Die den ersten Lauf der Feuerluft begrenzende, durch Punkte unterbrochene Linie, welche unter der Pfanne ihre Fortsetzung in den Linien *a* findet, bezeichnet zugleich das Widerlager für das Gewölbe *l*, die weiteren Züge sind durch Pfeile angedeutet. Die mit den zwei hinter einander liegenden Reihen der Roststäbe in gleichem Niveau angebrachte, gußeiserne Eingangsplatte für die Feuerung ist hier weggedacht, auch sind die Thüren für die Arbeitsöffnungen und die Feuerung nicht angegeben. Der Längsschnitt, Fig. 122, zeigt bei *D* ein Stück der seitlichen Einmauerung, bei *i* die Seitenwand der Pfanne, vorn ist auf eine kurze Strecke auch der Sattel derselben im Längsschnitt sichtbar; hinter der Pfanne ist *k* eine Reinigungsöffnung für die Züge. Der Horizontalschnitt ist in der Höhe des Widerlagers dargestellt, nur die mit Lauge gefüllte Pfanne ist von oben gesehen.

Da eine auch von unten geheizte Arbeitssohle einer stärkeren Abnutzung unterliegt, hat man neuerer Zeit auch in Deutschland, wo diese Einrichtung gerade in Gebrauch war, dieselbe verlassen, schließt dann aber gern noch eine zweite Pfanne zum Verdampfen von Lauge an. Die Potasche hat in hohem Grade die Eigenthümlichkeit, zwischen den Steinen unter die Sohle zu dringen und diese zu erheben; bei den Sodaschmelzöfen ist dies nicht der Fall, vielmehr nutzt sich hier die Sohle von oben her ab und es bildet sich bald eine muldenförmige Vertiefung. Aus diesem Grunde wird die Sohle der Sodaschmelzöfen

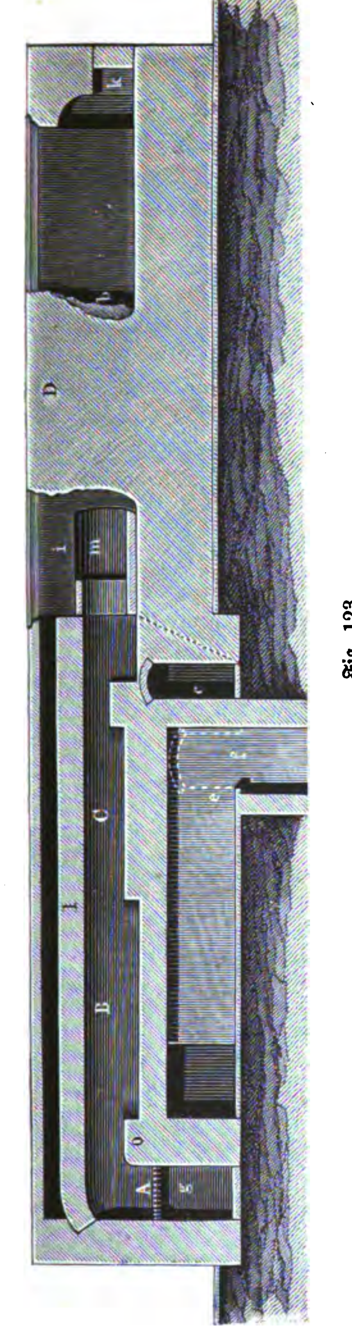


Fig. 122.

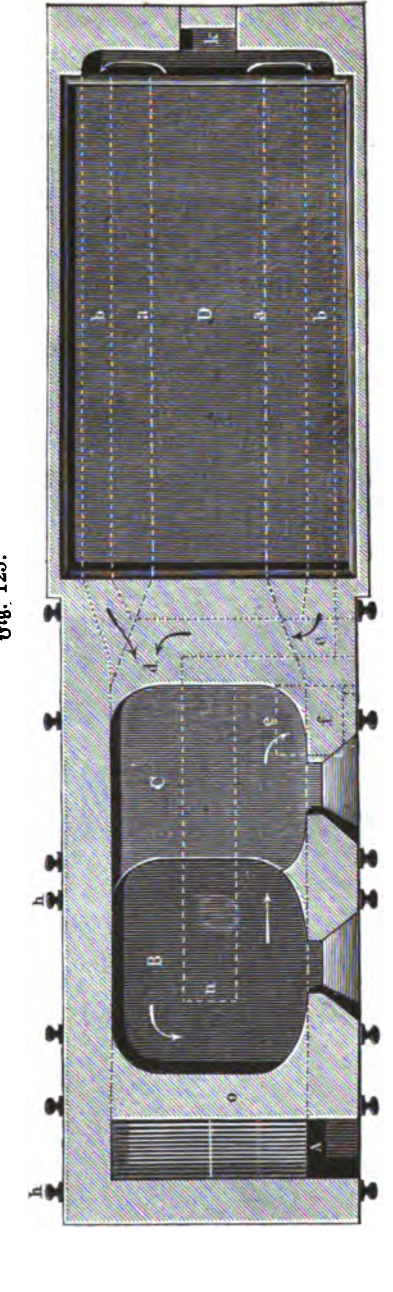


Fig. 123.

ganz eben mit geringer Neigung nach der Arbeitsthür zu ausgeführt, während man den Potascheschmelzöfen gleich bei der Herstellung der Längsrichtung nach eine in der Mitte 5 cm betragende Ausbuchtung giebt (siehe Fig. 124), die weniger leicht ein Heben der Sohle zu Stande kommen läßt. Hierzu wird auf der nächst tieferen Schicht der Herdsohle, auf welcher bereits die Umfassungsmauern nach außen mit gewöhnlichen Steinen, nach innen mit Chamottesteinen aufgeführt waren, durch Auflage eines dicken Betons aus Chamotteziegelstücken, wie sie beim Behauen der Steine abfallen, aus Chamotteknorpeln vom Sieben des Chamottemehls und aus feuerfestem Thon nach beiden Seiten die gewünschte flache Neigung gegeben und auf dieses festgestampfte Bett die eigentliche Rollschicht (pavée) trocken mittelst eines Schlägels so dicht als möglich auf die hohe Kante (de champ) eingesetzt. Die flache Rundung wird hierbei durch Zwischenlage einer Anzahl Reihen von Gewölbesteinen erreicht, die aber gleich wie die übrigen, Chamottesteine von bester Qualität und auch zäh und dicht sein müssen. Noch haltbarer wird die Sohle, wenn die Steine zwar wieder in der Längsrichtung, aber auf den Kopf (debout) gestellt und dabei förmlich an einander abgeschliffen werden; für die Sohle des Vorwärmeraumes ist dies unnöthig, auch wird dieselbe flach angelegt. Nach Fertigstellen dieser Sohlen wird ein Gemenge von feuerfestem Thon und Chamottemehl, mit Wasser ganz dünn zerrührt, in den Ofen eingegossen und mit einem Borstwische sorgfältig bis zur Sättigung in alle Fugen eingestrichen. Auf die Umfassungsmauern wird hierauf durch drei Flachschichten zugeschärfter Steine das Widerlager (coussinet) für das flache Gewölbe aus auf den Kopf gestellten, quer überlaufenden Steinen hergerichtet und hierzu werden, wie für die gesammten inneren, feuerberührten Flächen bis zu einer Steindicke unterhalb des Rostes Chamottesteine verwendet.

Fig. 124.

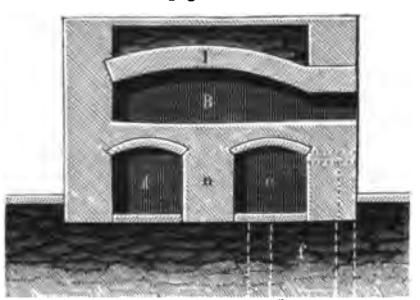
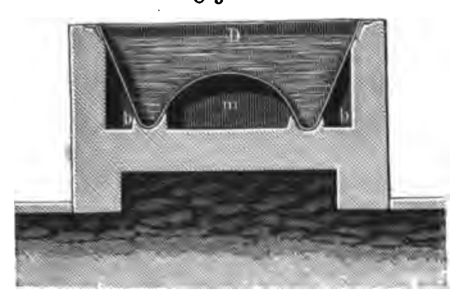


Fig. 125.



Die Umfassungsmauern werden in der Höhe des Arbeitsraumes und Widerlagers von außen noch mit gußeisernen Platten verblendet, welche durch die Ankersäulen, hier als Eisenbahnschienen *h* dargestellt, gefaßt werden. Von den Ankersäulen getragen, läuft vor jeder Arbeitsthür, 5 cm über der Sohle derselben, ein wegziehbarer, kräftiger, runder Eisenstab quer über, der zum Auflegen des hier der Hitze halber sehr kräftigen und schweren Arbeitszeuges (Gezähe) dient;

bei letzterem spielt ebenfalls die Krücke, Fig. 73, S. 213, die Hauptrolle und muß in mehreren Exemplaren vorhanden sein, da sie bei der Arbeit rothglühend und biegsam wird. Nächst ihr dienen zum Wenden der Masse Spatel (Fig. 71, S. 213) mit kräftiger Endplatte von oft 35 bis 45 cm Länge bei 13 bis 15 cm Breite, die namentlich auch zum Ueberführen des Gemenges aus dem Vorwärmeraum in den Schmelzraum benutzt werden.

Gasöfen dürften sich nur empfehlen, wenn es sich um die Verwerthung eines billigeren Heizmaterials handelt, wenn dieselben außerdem direct mit dem Ofen verbunden sind und ein Vorwärmen der Verbrennungsluft durch die abgehenden Heizgase gestatten. Das System Ponsard (récupérateur de chaleur), welches diesen Anforderungen entspricht, bewährte sich in Croix nicht, vielleicht aber nur, weil eine leichte Reinigung von Flugasche der aus Hohlziegeln hergestellten Züge zum Heizen der Verbrennungsluft nicht genügend vorgesehen war.

In einem Schmelzraume von 5 qm Oberfläche können in 24 Stunden 17 Schmelzen mit je 250 kg Sulfat ausgeführt werden, von denen also jede 75 Minuten beansprucht. Bei 6 qm Schmelzraum ist es auch möglich, 20 bis 22 gleichgroße Schmelzen zu verarbeiten; da aber bei kleinen Schmelzen die Temperatur besser zu reguliren ist und das Mauerwerk weniger leidet, ist es vortheilhafter, lieber nur 150 kg oder selbst 125 kg Sulfat für jede Schmelze zu verwenden, wobei dann höchstens 40 bis 50 Minuten für die Fertigstellung einer solchen nöthig sind, so daß deren also 28 bis 40 mit ungefähr dem nämlichen Ergebniß in der gleichen Zeit fertig werden können.

Für 100 Thle. Sulfat nimmt man im Beginne der Arbeit etwa 96 bis 100 Thle. Kalk und 60 bis 64 Thle. trockene Steinkohle. Nach einigen Tagen, wenn der Ofen seinen normalen Hitzgrad angenommen hat, kann man das Verhältniß von Kalk und Kohle meist bedeutend verringern, was am besten nach und nach und unter eingehender Controle durch Analysiren sämmtlicher fertig gewordener Schmelzen geschieht. Für 100 Thle. Kaliumsulfat wird man dann abhängig von der Qualität meist nur 80 bis 90 Thle. Kalk und 40 bis 50 Thle. Steinkohle nöthig haben.

Diese Substanzen werden gewöhnlich erst vor der Thür des Vorwärmeraumes mittelst der Schaufel gemischt, um zu rechter Zeit bereit zu sein. Sobald dann eine fertige Schmelze herausgezogen ist, wird die im Vorwärmeraum ruhende nach dem hellrothglühenden Schmelzraume übergeschoben und darauf unter Einwerfen mittelst der Schaufel durch ein neues Gemisch ersetzt. Wo die Niveauverhältnisse es ohne besondere Arbeit erlauben, kann das Gemenge auch in einem spaltförmig durch das Gewölbe des Vorwärmeraumes eintretenden, gußeisernen Trichter vorgewärmt und dann eingelassen werden. Acht bis zehn Minuten, nachdem die Arbeitsthüren geschlossen worden waren, beginnt das übergeschobene Gemisch an der Oberfläche zu schmelzen, worauf man dasselbe mit dem Spatel, oder wie die deutschen Arbeiter dies meist vorziehen, mit einer leichteren Krücke etwas zu wenden sucht; in ähnlichen weiterhin immer kürzeren Zwischenräumen wird dies nun mit den schweren Krücken wiederholt, wobei eine kleine Schmelze nach etwa 30 Minuten in den Zustand eines mehr und mehr dünnen, gehackten Breies übergegangen ist, aus welchem Gasblasen entweichen. Soda-

schmelze erreicht hierbei nicht den Grad der Flüssigkeit wie Potascheschmelze. Die Ursache dieses Schmelzens liegt in dem Entstehen des leichter flüssigen Schwefelkaliums und es muß von da ab die Umsetzung desselben mit dem vorhandenen und theilweise aus Aetzkalk wieder regenerirten Calciumcarbonat zu Kaliumcarbonat und Schwefelcalcium durch noch fleißigeres Durcharbeiten befördert werden. In dem Maße, wie diese fortschreitet, wird die Masse bei der Sodaschmelze wieder dicker und als Product der Zersetzung des Kalküberschusses mit der Kohle beginnt nun Kohlenoxyd zu entweichen, welches bei seinem Ueberragen mit züngelnden Flämmchen wegbrennt. Bei der Potascheschmelze ist das Dickerwerden, namentlich bei größeren Schmelzen, weniger gut wahrzunehmen, der Arbeiter muß sich also mehr nach dem Entweichen der entzündlichen Gasblasen richten und sobald ein geringes Nachlassen derselben eintritt, die dünnbreiige Masse mittelst der Krücke möglichst rasch aus dem Ofen herausziehen.

Zur Aufnahme derselben dienen eisenblecherne, viereckige, nach oben sich wenig erweiternde Kästen, oder flache zweiräderige Kippwagen, von etwa 40 cm größter Tiefe, welche dicht vor den Ofen geschoben werden, so daß die Masse über die etwas vorstehende Thürplatte hinweg in dieselben einfließt. Auch im Kasten hebt sie sich noch durch Gasentwickelung und nimmt hierdurch während des Erkaltens die für das Auslaugen so wichtige Beschaffenheit an. Bei noch reichlichem Entweichen von Gas kann man sie auch hier noch mehrmals mit einer kleinen Krücke durchrühren, um in der so rascher erkaltenden Masse das Gas gleichmäßiger zu vertheilen. In Außig läßt man die ganze letzte Phase der Arbeit in diesen Behältern verlaufen und rührt hier nach Befinden noch etwas Kohle ein.

Die Temperatur der Schmelze erhebt sich während der Operation von 700° auf etwa 900°; es ist daher nicht zu verwundern, daß, wenn man die Entwickelung des Kohlenoxyds im Ofen selbst zu Ende kommen läßt, sehr rasch ein Verbrennen derselben unter Rückbildung von Schwefelkalium und dessen Oxydationsproducten eintritt. Hat man dagegen die Schmelze zu früh gezogen, oder war die Hitze im Ofen zu gering, so enthält dieselbe noch unzersetztes Kaliumsulfat. Eine gute Potascheschmelze soll höchstens 0,5 bis 1,5 Proc. des letzteren und etwa 0,5 Proc. Schwefelkalium enthalten, daneben aber das Kalihydrat mit inbegriffen 40 bis 45 Thle. Potasche.

Je geringer der Ueberschuß des Kalkes und der Mischkohle ist, desto weniger entsteht beim Auslaugen Kalihydrat. Das Gleiche gilt auch für die Bildung von Cyanverbindungen in der Schmelze, welche besonders auf Kosten des Stickstoffgehaltes der Kohle entstehen. Die schlesischen und sächsischen Steinkohlen sind arm hieran, hingegen sind einzelne englische Kohlen so reich, daß sie die Gewinnung von etwas Ferrocyankalium (meist weniger als 1 Proc. der Potasche) als Nebenproduct ermöglichen. Niedrige Schmelztemperatur begünstigt diese Bildung, ebenso auch nochmaliger Zusatz von Kohle zur Schmelze, während bereits viel Kaliumcarbonat entstanden war. Die Ammoniakexhalation, die den Schmelzen namentlich auch beim Feuchtwerden anhaftet, rührt von der Zersetzung cyansauren Kaliums her, welches durch Oxydation aus Cyankalium entstanden ist ($CONK + 2H_2O = CO(OH)(OK) + NH_3$). In der Sodaindustrie bildet

das Ferrocyannatrium einen großen Uebelstand, da es sich nicht wie bei der Potasche durch Krystallisation nach dem Verdampfen abscheiden läßt und der Soda beim Calciniren eine gelbe Färbung ertheilt. Unter den vielfachen Bestrebungen zur Bekämpfung der Bildung von Cyanverbindungen hat Péchiney (D. R.-P. Nr. 505 und 10 929) den meisten Erfolg für die directe Gewinnung weißer Soda gehabt. Das Wesentliche seines Verfahrens besteht in der Anwendung einer hohen Schmelztemperatur bei geringem Verhältniß von Kalk und Kohle in der Mischung und Beimengen von etwas frischem Sulfat im Augenblicke, bevor die Schmelze ausgezogen wird. Wie man bereits früher erkannt hatte, bilden sich die Cyanverbindungen erst gegen Ende des Schmelzens, wenn unzersetztes Sulfat nicht mehr vorhanden ist; durch eine frische Beigabe desselben wird bereits entstandenes Alkalicyanid zu dem leichter zersetzbaren cyansauren Kalium oxydirt und die Bildung weiteren Cyankaliums verhindert ($K_2SO_4 + 4CNK = K_2S + 4CONK$). Weldon (D. R.-P. Nr. 2006) fand günstiger, gleichzeitig auch noch etwas Kalkstaub nachzugeben.

Auf Potasche angewendet, würde das vereinigte Péchiney-Weldon'sche Verfahren für 100 Thle. Kaliumsulfat 61,1 bis 64,7 Thle. Calciumcarbonat und 31,1 bis 33,9 Thle. Steinkohlenklein als Mischung verlangen, die bei hoher Temperatur geschmolzen, vor dem Ziehen noch einen Zusatz von 12 Thln. Sulfat und 6 Thln. Kalkpulver erhalten würde. Allhusen (Engl. Pat. 3022) will den ähnlichen Effect bei rotirenden Oefen dadurch erreichen, daß er erst nur 90 Proc. der Charge der Reaction unterwirft und dann den Rest in erhitztem Zustande zufügt. J. Mactear (Engl. Pat. 3079) läßt außer dem früher bereits von ihm angewandten nachträglichen Kalkzusatz als Sauerstoff abgebende Substanzen auf 100 Thle. Kaliumsulfat 5 Thle. Gyps oder 1 Thl. Eisenoxyd, eventuell auch die Sulfate des Ba, Sr, Mg oder Mn_2O_3 zusetzen.

Das Gewicht der gewonnenen Schmelzen oder Brode beträgt bei einer mittleren Quantität Kalk von 100 Thln. verschmolzenem Kaliumsulfat etwa 157 bis 163 Thle.; in einer Fabrik, wo viel Kalk angewandt wurde, kam dasselbe auf 179 Thle. Die Schmelzen müssen erkaltet sich leicht aus den Kästen herauslösen und auf dem Bruche durchweg porös wie Bimsstein und schiefergrau von Farbe sein, während die Oberfläche heller oder dunkler leberbraun ist. In der Masse zerstreut sind noch Kohlentheilchen, hier und da auch Kalkstückchen sichtbar, was einen Ueberschuß derselben anzeigt. Dagegen würden Streifen von Kohle oder Kreide auf ein schlechtes Mischen und Durcharbeiten schließen lassen. Schwarze oder violette Brode sind meist sehr dicht und von schlechter Qualität in Folge zu kurzen Aufenthalts im Ofen; verbrannte Brode, die zu lange im Feuer gewesen, zeigen ebenfalls eine dichte Beschaffenheit, haben aber bald stellenweise, bald durchweg eine ins Röthliche ziehende Farbe.

Zur Controle des Schmelzbetriebes werden die einzelnen Schmelzen oder auch die vom Ablaugen derselben gewonnenen Filterlaugen untersucht. Gute Schmelzen enthalten auf 100 Thle.:

36 bis 46 Thle. Kaliumcarbonat,
0,4 „ 1,5 „ Kaliumsulfat und
0,3 „ 1,0 „ Kaliumsulfid.

Lunge läßt 10 g fein geriebene Schmelze (ein Durchschnittsmuster) mit Wasser von 35° eine Viertelstunde lang schütteln und erkaltet zu 205 ccm auffüllen. Nach dem Mischen und gutem Absitzen werden je 20 ccm der klaren Flüssigkeit für die verschiedenen Proben verwandt.

Für die Bestimmung des alkalischen Titers durch Normalsäure wird zunächst diese im Ueberschuß und dann erst Lackmus zugesetzt und mit Alkali zurücktitrirt. Besser ist es, weder Lackmus noch Phenacetolin hierbei zu verwenden, da dieselben bei Gegenwart von schwefliger Säure ein verschiedenes Resultat ergeben, je nachdem auf Blau oder Roth titrirt wird. Im Uebrigen bieten die Theerfarbstoffe als Indicatoren sehr scharfe Farbenübergänge (siehe hierzu Dingl. pol. J. **243**, 423; **246**, 281; **250**, 182 und 531, siehe auch Lunge's Taschenbuch für Soda- u. s. w. Fabrikanten 1883) und ermöglichen, da die Titrirung immer kalt geschieht, einen großen Gewinn an Zeit; jedoch ist Uebung mit reinen Substanzen für die vielseitige Anwendung derselben zu empfehlen. Da schwache Färbung meist vortheilhafter ist, genügen von einer Lösung mit 0,05 Proc. des Farbstoffes 2 Tropfen für 20 bis 50 ccm Flüssigkeit. Methylorange wird hierbei durch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schweflige Säure nicht berührt, dagegen ändert der erste Tropfen freie Mineralsäure (Oxalsäure ist nicht zu verwenden) die orangerothe Farbe in Hellgelb um. Gegenüber Lackmus, Methylorange und Phenacetolin ist das Bisulfit ($KHSO_3$) das neutrale Salz, gegenüber Rosolsäure und Phenolphtaleïn dagegen das Sulfit (K_2SO_3), so daß man letztere beide nur unter Beobachtung dieser Eigenthümlichkeit benutzen darf.

Um Kalihydrat neben Kaliumcarbonat oder Aetzkalk neben Calciumcarbonat zu bestimmen, ist die schmutziggrüne, alkoholische Lösung des Phenacetolins sehr geeignet, welche durch Kalihydrat oder Aetzkalk gelb, durch die Carbonate beider rosenroth und durch Mineralsäuren wieder goldgelb gefärbt wird. Man fügt also so lange Normalsäure zu, bis die an der Einfallstelle erscheinende, aber rasch wieder verschwindende rothe Färbung bleibt und dabei nicht nur als Rosaschein, sondern in entschiedener Nuance auftritt. In diesem Zeitpunkt ist nur noch Carbonat vorhanden und bei weiterem Zusatz nimmt die rothe Färbung noch etwas an Intensität zu, geht aber durch den ersten Tropfen überschüssiger Säure in Goldgelb über. Bei Kalk liest man ab, sobald das Rothwerden einige Secunden auf sich warten läßt, aber bleibend ist; bei reinem Aetzkalk fügt man zur Erkennung der Endreaction ein Körnchen Calciumcarbonat zu.

Bei Rohlösung einer Schmelze tritt die Rothfärbung ein, ehe Schwefelnatrium angegriffen ist, da dieses sich hier wie ein Carbonat verhält, Entfärbung erfolgt erst, wenn beide zersetzt sind. Trotz der Färbung der Rohlösung ist diese Bestimmung hier bei einiger Uebung genauer, als die mittelst Fällen durch Chlorbarium, weil letzteres nur bei geringem Verhältniß anwesenden Carbonats gute Resultate giebt. Bei rohem Aetznatron, dessen Lösung ebenfalls gefärbt ist, macht man eine Probe direct und eine zweite nach dem vorherigen Fällen des Alkalicarbonats durch Chlorbarium in der Siedhitze.

Um Schwefelkalium neben Alkalisulfit zu bestimmen, stellt man eine weite Probe an, wobei in der doppelten Quantität der Lösung durch Zusatz von

überschüssigem Zinkacetat das Schwefelkalium zersetzt und von Neuem zu einem bekannten Volumen aufgefüllt wird. Nach dem Abfiltriren wird mit der Hälfte des neuen Volumens der Versuch sofort vorgenommen. Am sichersten dient hierbei Zehntel-Normal-Jodlösung, welche sämmtliche oxydirbaren Schwefelverbindungen der Rohsoda anzeigt. Nach Lunge werden 5 ccm der Rohlauge auf 200 ccm verdünnt, Stärkelösung zugesetzt, darauf mit Essigsäure angesäuert und sofort mit Jodlösung bis zur Blaufärbung titrirt.

Das Schwefelkalium kann auch durch eine zehntelnormale Lösung von Zinkacetat direct bestimmt werden, wobei man sich auf Filtrirpapier oder auf eine Porcellanplatte gebrachter Tropfen kalischer Bleilösung als Indicator bedient. Noch genauer ist diese Fällung durch ammoniakalische Silberlösung nach Lestelle (s. Mohr, Titrirmethode).

Die Bestimmung des Sulfatgehaltes geschieht durch Chlorbarium in der kochenden mit Salzsäure übersättigten Lösung oder auch maßanalytisch. Zur raschen oberflächlichen Beurtheilung vergleicht Lunge die mit überschüssiger Salzsäure und Chlorbarium versetzte und zum doppelten Volumen gebrachte Lösung mit vorräthigen, frisch aufzuschüttelnden Lösungen, die je den Barytniederschlag von 1, 2 oder 4 mg Kaliumsulfat enthalten (siehe hierzu S. 229).

Das in der Rohlösung vorhandene Eisen findet sich daselbst theils als Schwefeleisen-Schwefelkalium, $K_2Fe_2S_3$, welches der Lauge die grünliche Färbung ertheilt, durch Kohlensäure oder Zusatz von gerade hinreichender Menge Natriumbicarbonat aber unter Abscheidung von Schwefeleisen zersetzt wird, theils als Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. Die Bestimmung des letzteren kann nach Hurter, Schäppi und Lunge (Dingl. pol. J. **243**, 490 u. **246**, 282) in folgender Weise geschehen: 100 ccm der Lauge (von der jedoch 1 Liter nicht mehr als 2 g KCy enthalten darf) werden durch eine Lösung von Chlorkalk oder durch Bromwasser oxydirt, bis ein Tropfen der Lösung durch Eisenchlorid nicht mehr gebläut wird. Die hierzu nöthige Menge wird am besten durch einen vorläufigen Versuch festgestellt. Die oxydirte Lauge wird mit Salzsäure angesäuert und aus einer Bürette Zwanzigstel-Normal-Kupferlösung (enthaltend 12,47 g Kupfervitriol im Liter) zugesetzt. Von Zeit zu Zeit wird ein Tropfen der Flüssigkeit auf einem Porcellanteller mit einem Tropfen Eisenvitriollösung (1:100) zusammengebracht, wobei am Ende der Fällung des Ferridcyankupfers keine blaue Färbung mehr eintritt, sondern der gelbe Niederschlag sich durch Reduction zu Ferrocyankupfer deutlich rosa färbt. Da hierbei aber das Resultat nur 80 bis 84 Proc. der nach der Formel:

$$K_6FeCy_{12} + 3CuSO_4 = Cu_3Fe_2Cy_{14} + K_2SO_4$$

zu erwartenden Umsetzung ergiebt, muß der Cyantiter der Kupferlösung durch einen directen Versuch mit reinem Ferrocyankalium festgestellt werden.

Noch genauer ist es vielleicht, die mit Salzsäure angesäuerte Lösung durch Eisenchlorid im Ueberschuß zu fällen, das Berlinerblau abzufiltriren und vollkommen auszuwaschen, darauf aber in Natronlauge zu lösen, wobei Eisenoxyd hinterbleibt und Ferrocyannatrium entsteht, dessen Lösung man zu einem bestimmten Volumen auffüllt und nach dem Filtriren durch Chamäleon bis zum

Stich ins Gelbroth titrirt. Um etwa daneben vorhandenes Cyankalium zu bestimmen, ist eine der vorbeschriebenen Operationen nochmals zu wiederholen, nachdem vor dem Ansäuern die Lauge eine Zeit lang mit dem durch Zusatz von wenig Ferrosulfat entstehenden Niederschlage digerirt, dann aber getrennt worden war.

Schwefelcyankalium (KCNS), das in der Rohlauge meist nur spurweise vorhanden ist, kann an der mehr oder weniger intensiv rothen Färbung erkannt werden, welche diese mit Eisenchlorid nach dem vorherigen Ansäuern mit Salzsäure und Fällen des Ferrocyans durch Chlorzink giebt und die man mit der Färbung von Schwefelcyankaliumlösungen von bestimmtem Gehalte in Vergleich ziehen kann. Aus der feingeriebenen Schmelze wird es besser vorher durch Auskochen mit Alkohol getrennt.

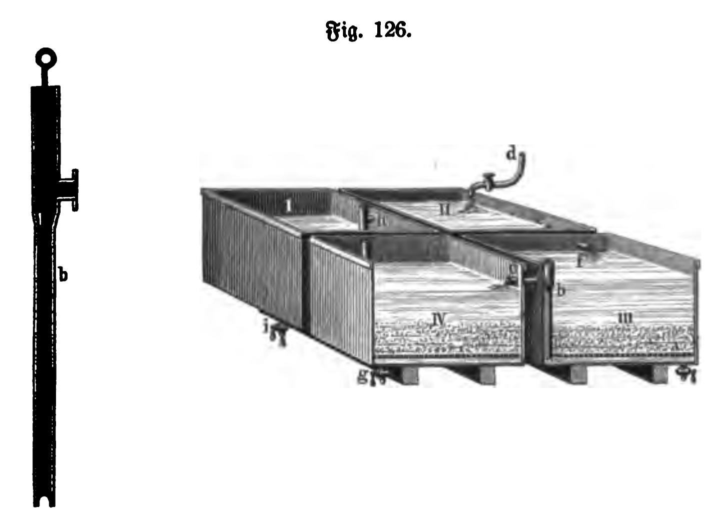
Auslaugen der Schmelzen.

Beim Liegen der Schmelzbrode geht durch die Feuchtigkeit der Luft zunächst vorhandener Aetzkalk in Kalkhydrat über und lockert hierdurch die Masse auf, weshalb man auch den wenig porösen in Cylinderöfen erhaltenen Schmelzen vor dem Entleeren noch Kalk zusetzt, um sie zum Auflockern geneigter zu machen. Weiterhin nimmt der Kalk Kohlensäure auf, so daß durch längeres Liegen die Bildung von Kalihydrat beim Auslaugen verhindert werden könnte. Gleicher Zeit würde aber durch Oxydation von Calciumsulfid auch Gyps entstehen und beim Auslaugen eine entsprechende Menge Kaliumcarbonat in Kaliumsulfat überführen; daher ist es besser, die Schmelzen nur zwei Tage und zwar in einem trockenen Locale liegen zu lassen, wovon ein Tag auf das Erkalten und ein Tag auf das Zerkleinern zu rechnen ist. Die Schmelzen ohne Zerkleinerung der Auslaugung zu unterwerfen, wie es bei Sodaschmelzen wohl geschieht, ist hier nicht zu empfehlen, dagegen genügt bei porösen Schmelzen eine Zerkleinerung zu Stücken von 8 bis 10 cm Durchmesser.

Das Auslaugen geschieht mittelst des sogenannten Shanks'schen Ablaugesystems, das nach Lunge der Idee des Gießener Professors Buff entstammt und durch Gundelach's Empfehlung zuerst von Dunlop in St. Rollox zur Anwendung kam. Fig. 126 stellt im Maßstabe von 1 cm = 1 m eine Batterie von vier dieser Art zusammengekuppelten Filtern dar. Die durch die auszulaugende Schmelzasche hindurch unterhalb des mit Sackleinen bedeckten Doppelbodens *a* gelangte klare Lösung wird in dem in III in ganzer Länge sichtbaren Aufsteigerohr *b* wieder in die Höhe gedrückt und läuft durch das Seitenrohr *c* auf das nächste Filter IV über. In gleicher Weise gelangt die Lauge auch von dem Filter IV nach I, von da nach II und von II nach III. In der Darstellung ist das Filter I als vollständig abgelaugt gedacht und des Ablaufens halber ist es durch Verschluß seines Steigerohres und des Steigerohres *h* im Filter IV mit II und IV nicht mehr in Verbindung. Der Abschluß der Steigerohre durch Einsetzen eines eingeschliffenen conischen Stöpsels ist vierfach vergrößert in einer Nebenfigur *b* skizzirt. Auf das nach I am meisten erschöpfte Filter II

fließt nun aus dem Hahn *d* im Sommer bis auf 25°, im Winter bis auf 35° erwärmtes Wasser oder zunächst schwache Lauge vom Ablaufen und einem letzten Ueberlaugen des Filters I zu, bis auch hier die unter den Doppelboden gelangte Lauge auf 0,5° B. gekommen ist. Inzwischen war vom Filter IV durch den Hahn *g* zum Verdampfen bestimmte Lauge abgezogen worden, die anfänglich mit etwa 45° B. ablief, nun aber gleicher Zeit auf circa 20° B. herabgekommen war. Die Bewegung der Lauge durch die drei Filter hindurch wurde hierbei durch den im Bilde sichtbaren Unterschied im Flüssigkeitsniveau derselben vermittelt, dem zu Gunsten man bei einer Gesammttiefe der Kästen von 1,25 m die seitlichen Uebersteigrohre etwa 30 cm vom oberen Rande einmünden läßt. Der Hahn *g* wurde nun geschlossen und die Lauge von 20° B. auf das frisch mit Schmelze erfüllte Filter I übergeleitet, welches seinerseits durch den Hahn *i* starke Lauge ergiebt,

Fig. 126.



während der Wasserzufluß aus *d* durch Unterschieben einer Rinne von II nach III verstellt wird. In der gleichen Weise wird immer nach derselben Richtung herum ein Kasten nach dem anderen abgestellt, vom abgetropften Rückstande mittelst kleiner Förderwagen entleert und frisch gefüllt. Statt mehrerer Kästen kann auch ein langer Kasten durch Scheidewände in mindestens vier oder höchstens sechs Abtheilungen getheilt sein und zwar genügt auf je 100 kg pro Tag gewonnener Schmelze bei lockerer Beschaffenheit derselben 0,4 cbm Ablaugeraum. Bei schlechterem Ablaugen kann auch der doppelte Laugeraum nöthig werden und besser ist es, selbst den dreifachen Raum vorzusehen. Für Potasche sind mittelgroße Laugegefäße von 5 bis 7 cbm Inhalt am vortheilhaftesten, weil bei zu großem Inhalt, die beim Aufkommen der Lauge auf frische Schmelze freiwerdende Wärme die Temperatur der Flüssigkeit leicht über 45° erheben könnte, wobei die Umsetzbarkeit des Calciumsulfids mit dem Kaliumcarbonat wesentlich zunimmt.

Nach Scheurer-Kestner löst sich 1 Thl. Schwefelcalcium bei 12,5° in 12500 Thln. Wasser, wie Lunge annimmt nach vorherigem Uebergange in

Calciumsulfhydrat ($2 CaS + 2 H_2O = CaH_2S_2 + CaH_2O_2$), der auch beim Kochen mit Wasser nur langsam vor sich geht. Wie Kolb gezeigt hat, begünstigen von Aetzalkalien starke, von Alkalicarbonat schwache Lösungen diesen Uebergang und zwar beide in um so stärkerem Grade, je höher ihre Temperatur ist. Von Wichtigkeit ist hier der Umstand, daß trotz der Hydratirung des Aetzkalkes, die Bildung des Kalihydrates erst bei einer Verdünnung der Lauge zu 12 bis 15° B. in höherem Grade vor sich geht, wobei dann die anfänglich leicht bis auf 50° erhöhte Temperatur durch die nachdringende Flüssigkeit wieder auf die am besten immer aufrecht zu erhaltende Temperatur von 30 bis 35° herabgekommen ist. Läßt man dieselbe noch weiter sinken, so wird hierdurch das Ablaugen verlangsamt und die längere Berührung des Alkalicarbonats auf das Calciumsulfid wirkt wiederum nachtheilig.

Obschon bei gutem Beobachten der vorgeschilderten Punkte die Zersetzung des Kaliumsulfats bis zu einem Procent der angewandten Menge vor sich gehen kann, wird in der Praxis doch selten dieser Punkt erreicht; meist finden sich in der Rohlauge noch 2,5 bis 3 Proc. Kaliumsulfat oder selbst mehr und daneben noch eine gleiche Quantität an Kaliumsulfid, welches bei längerer Berührung mit der Luft theilweise in Kaliumhyposulfit übergeht. Daneben ist dann immer noch etwas Kaliumsilicat, oft auch eine geringe Menge Kaliumaluminat vorhanden. Zwei Schmelzlaugen, die bei 40 bis 45° abgelaugt worden waren, enthielten auf 100 Thle. Kaliumcarbonat (das 15 bis 20 Proc. betragende Kaliumhydroxyd mit eingerechnet) an:

Kaliumsulfat . . .	3,27 Thle.	4,34 Thle.
Kaliumsulfid . . .	3,17 „	2,35 „
Kaliumhyposulfit . .	1,72 „	3,61 „
Kaliumsilicat . . .	1,98 „	2,24 „

Die gesammten Schwefelverbindungen auf Kaliumsulfat berechnet betrugen also im ersten Falle 9,6 Thle., im zweiten Falle 11,36 Thle. desselben.

Die Rohlauge von im Mittel 24° B. hat meist, von Schwefelkalium und dessen Verbindung mit Schwefeleisen herrührend, eine grünlichgelbe bis flaschengrüne Färbung; wird dieselbe ohne Weiteres in der hinter dem Schmelzofen befindlichen Pfanne zu etwa 40° B. verdampft, so tritt, bei auffallendem Lichte, ein Stich ins Röthliche dazu, der beim weiteren Verdampfen noch auffälliger wird und der Lauge nun den Namen rothe Lauge eintrug. Direct calcinirt ergiebt dieselbe nur eine gelblich gefärbte Potasche mit 5 bis 6 Proc. Kaliumsulfat und daneben meist auch niederen Oxydationsstufen des Schwefels. An feuchter Luft nimmt diese durch Abscheidung des Eisengehaltes erst eine schmutziggrüne, dann röthliche Farbe an und wurde daher rothe Potasche genannt. Dieses Product muß umgelöst und die klar abgeheberte Lauge von Neuem entwässert werden, um eine weiß bleibende, marktfähige Waare zu ergeben. Will man diese zweite Calcination vermeiden, so ist es unbedingt nöthig, die Rohlauge einer reinigenden Behandlung durch Kohlensäure, Carbonisirung, zu unterwerfen, welche unter Zersetzung des Kaliumsulfids und etwaigen Aluminats das Schwefeleisen unlöslich abscheidet und etwas Kieselerde als Thonerdesilicat zu Boden

schlägt. Die Kohlensäure wird hierzu einem Kalkofen entnommen oder mit Kalkstein und schwacher Salzsäure hergestellt, welche die das Sulfat selbst bereitenden Fabriken ja billig haben; auch die Gewinnung durch Verbrennen von Coaks ist zulässig, hingegen sind die Rauchgase gewöhnlicher Feuerungen wegen ihres Gehaltes an schwefliger Säure zu verwerfen und aus dem nämlichen Grunde ist auch ein Verdampfen der Lauge durch oberschlächtige Feuerungen nicht zu empfehlen. Da derartiges Gas etwa nach Art der Condensation der Salzsäure (siehe S. 397) mit der Lauge in Berührung gebracht, durch seinen Gehalt an Sauerstoff gleicher Zeit oxydirend wirkt, ist es von großem Vortheil, wie ich dies 1874 zuerst von J. Ortlieb in Croix eingeführt sah, lieber aus bereits calcinirter, von oxydirbaren Verbindungen freier Potasche eine Lösung von Kaliumbicarbonat herzustellen, welche in der genau entsprechenden, durch eine directe Probe im Kleinen ermittelten Quantität der von den Filtern kommenden Rohlauge zugesetzt wird. Eine größere Anzahl kreisförmig aufgestellter Laugenbehälter dienten dort zum vollkommenen Absetzen des Schwefeleisens und die Lauge wurde vollständig klar und fast farblos in ein mittelständiges Bassin abgehebert, aus dem eine Pumpe sie der Verdampfung zuführte. Beim Calciniren ergab dieselbe direct eine blendend weiße Potasche mit nur 2,5 bis 3 Proc. an Kaliumsulfat.

Das Verdampfen der Rohlauge von im Mittel 25° B. in der hinter dem Schmelzofen befindlichen Pfanne läßt sich durch weiteres oder geringeres Herabgehen im Grade der von den Filtern abgezogenen Lauge leicht derart reguliren, daß dieselbe sämmtlich zu 40° B. gelangt, wobei aus guten Schmelzen ein die Verdampfung behindernder Absatz von Sulfat noch nicht stattfindet. Sind keine Züge unter der Ofensohle, so kann man noch eine zweite Pfanne anschließen, welche die des Sulfatabsatzes halber am besten vorher erkaltete Lauge bis zu 50 oder 52° weiter zu verdampfen vermag. Bei dieser zweiten Verdampfung, die anderen Falls mit der Calcination der Potasche verbunden wird, schlägt sich Kaliumsulfat zu Boden, welches, soweit es in Gefahr käme aufzubacken, mit einer Lochschaufel herausgefoggt und auf ein übergestelltes eisernes Abtropfgefäß mit fein gelochtem Boden gegeben wird. Der Rest wird dann, nach dem Ablassen der Lauge durch am Hinterende befindliche Stutzen, vollends angesammelt. War die Lauge nicht carbonisirt, so sind diese zumeist aus Kaliumsulfat bestehenden Absätze von Schwefeleisen schwarz, sonst aber nur grau gefärbt und die Lauge hat, von oben gesehen, eine röthliche Färbung (rothe Lauge) angenommen, carbonisirte Lauge nur eine gelbliche.

Von den englischen Steinkohlen, die reicher an Stickstoff sind, als die deutschen und daher auch bei der Gasfabrikation stärkeres Ammoniakwasser liefern, bilden gewisse Sorten (Sunderlandkohle, Ryhope peas) beim Schmelzvorgange eine nicht unbeträchtliche Menge von Ferrocyankalium, welches sich in diesen Absätzen und namentlich auch in den während des Erkaltens der Laugen (schon der von 40° B.) sich abscheidenden schlammigen, oft bereits von $KCO_3 + 2H_2O$ begleiteten Salzmassen vorfindet. In den bei Stettin gelegenen Potaschefabriken, die vorzugsweise englische Kohle verwenden, werden diese Salzabsätze nach dem Ansammeln mit wenig Wasser und Dampf zu einer Lauge von 36° B. gebracht,

welche klar abgehebert das Ferrocyankalium auskrystallisiren läßt. Durch Umkrystallisiren aus 30grädiger Lösung wird dasselbe noch gereinigt, beträgt aber meist weniger als 1 Proc. der gewonnenen Potasche. Das hierbei hinterbleibende Kaliumsulfat wird durch Abdecken mit kaltem Wasser von anhängender Potaschelauge befreit und von Neuem verwendet oder nöthigenfalls umgelöst.

Nach A. Blügel, welcher in Dingl. pol. J. **233**, 53 und 145 eine dankenswerthe Abhandlung über diese Fabrikation geschrieben hat, sind für 100 kg verarbeitetes Sulfat höchstens 150 bis 200 kg Wasser zu verdampfen, wofür er bei oberschlächtiger Feuerung eine Grundfläche der Pfannen von 18 qm, bei unterschlächtiger eine solche von 35 bis 45 qm beansprucht, wobei die Masse jedoch gleich zur Consistenz eines Breies gebracht werden soll.

Calciniren der Potasche. Für gewöhnlich findet sich hinter dem Calcinirraume, mit dem Niveau von dessen Umfassungsmauer abschneidend, eine gußeiserne Schale versenkt, in welcher die erkaltete und gut abgesetzte Lauge nach Wunsch entweder noch bis zu 55 oder 56° B. oder bis zur breiförmigen Consistenz gebracht wird, bevor man sie in den Calcinirraum überschöpft oder überträgt. Soll sie nur mit 55 oder 56° B. eingelassen werden, was auch durch ein Rohr mit eingeschliffenem Conus geschehen kann, so darf die Pfanne von kräftigem Schmiedeeisen sein, muß aber nach jedem Einlassen in den Calcinirraum wieder bis an den Rand gefüllt werden, damit dieser nicht dem Verbrennen ausgesetzt ist. War die Lauge hinter dem Schmelzofen nur bis 40° verdampft worden, so ersetzt man oberhalb dieser Pfanne das Gewölbe durch eine zweite schmiedeeiserne Pfanne, deren Bodenplatte sich in gleicher Neigung dem Gewölbe anschließt und welche die Verdampfung bis zu 50 oder 52° übernimmt. Der 2 m breite und 2,6 m lange, in den Ecken zugerundete Calcinirraum erhält eine flache Sohle, welche beim Einbringen der Potasche als Brei mit der Arbeitsthür in gleichem Niveau steht, beim Einbringen als Lauge dagegen um 12 bis 15 cm tiefer gelegt wird und 80 cm vom inneren Thürrande ab in gleichmäßiger Neigung zu diesem emporsteigt.

Im Uebrigen wird die Sohle mit gleicher Sorgfalt, wie dies beim Schmelzofen gesagt war, entweder aus einem auf den Kopf gestellten Stein, oder aus einer gleichmäßig durchgehenden und noch unter die Umfassungsmauern greifenden Flachschicht und einer hinterher eingefügten Rollschicht bester Chamottesteine hergestellt. Auf die Flachschicht werden die Umfassungsmauern zunächst durch flach gelegte Steine und darüber durch drei Rollschichten aufgeführt.

Um dem Arbeiter die mühsame Zerkleinerung der Potasche zu erleichtern, legt man die Unterkante der Oeffnung der Arbeitsthür 75 bis 80 cm über das Pflaster des Locals; das Niveau des Rostes von 60 cm Breite und 1,10 bis 1,20 m Länge muß um 10 cm tiefer als die Sohle des Calcinirraumes bleiben, damit sich die Flamme gut entwickeln kann, auch vertieft man den Aschenfall um gleich viel unter das Pflaster des Locals. Das flache Gewölbe erhält über der Mitte der hier immer noch $1^1/_2$ bis $1^3/_4$ Steinlängen starken Feuerbrücke 22 cm senkrechten Durchlaß und kann sich nach der Pfanne hin gelinde senken. — Die Potaschelauge muß beim Einkommen in den rothglühenden Calcinirraum sofort

eine feste Kruste ansetzen, welche das weitere Eindringen derselben in das Mauerwerk beschränkt und es wird dann nur durchgerührt, wenn an der Oberfläche sich bildende Krusten die Verdampfung behindern. Sobald aber keine Flüssigkeit mehr vorhanden ist, muß mittelst der S. 213 gezeichneten Werkzeuge die ganze krustenförmige und grobschollige Masse von den Wandungen und vom Boden gut losgearbeitet und durch wiederholtes, sorgfältiges vor- und rückwärts gehendes Klopfen mittelst der Krücke und des Krähls immer besser zerkleinert werden. Zwischen jeder Bearbeitung wartet man bei geschlossener Arbeitsthür und frisch angefachtem Feuer dann jedesmal so lange, bis die Oberfläche durch glänzendes Ansehen ein beginnendes Schmelzen und das genügende Erweichen anzeigt. Wenn die Masse dann überall gut durchgeglüht und gleichmäßig pulverförmig geworden ist, zieht man dieselbe in einen vorgeschobenen, flachen, zweiräderigen Handkarren, mittelst dessen sie zum Verpackungsraume transportirt und dort auf einer Eisenblechfläche mit niederem Rande dem Erkalten überlassen wird. Noch etwas warm wird sie dann in mit Papier gut ausgeschlagene Fässer von 250 bis 400 kg Inhalt unter kräftigem Zusammenrütteln und Einstampfen fest verpackt.

Eine Calciniroperation liefert 250 bis 300 kg Potasche und bei sofortigem frischen Füllen des Ofens mit Lauge von circa 55° B. können während 24 Stunden vier bis fünf derselben ausgeführt werden. Unterbrechungen in der Arbeit sind bei allen diesen Oefen nach Möglichkeit zu vermeiden, weil hierbei leicht Risse im Mauerwerk entstehen; wenn sie sich nicht umgehen lassen, ist es nöthig, während des Erkaltens sämmtliche Ankerschrauben mehrere Male fest anzuziehen, um so der dabei statthabenden Zusammenziehung nachzuhelfen.

War die Potaschelauge nicht oder nur mangelhaft carbonisirt, so ist es von Vortheil, gegen Ende des Calcinirens ein- oder zweimal durch Schließen der beim Weggange der Feuerluft zur Regulirung angebrachten Schieber für je 1/4 Minute den Ofen mit Feuergasen zu erfüllen und feinen Ruß auf die Potasche niederzuschlagen, welche dann beim darauf folgenden Durcharbeiten eine weißere Farbe annimmt.

Einzelne Fabriken fügen auch der eingebrachten Potaschelauge eine kleine Menge gesiebtes Sägemehl und gegen Ende des Calcinirens noch etwas Kalisalpeter (circa 1 Proc.) zu, um sofort ein marktfähiges Product zu erhalten; andere dagegen ziehen trotz der Carbonisirung eine doppelte Calcination vor, weil dieselbe doch immer ein weißeres, an der Luft sich nicht verfärbendes und weniger Kaliumsulfat haltendes Product ergiebt.

Das Umlösen der bereits einmal und dann weniger sorgfältig calcinirten Potasche geschieht in einer Pfanne über freiem Feuer, oder in einem mit Dampfeinlaß versehenen, eisernen Gefäße mit etwa dem anderthalbfachen Gewicht an Wasser, welches vor dem Eintragen derselben zum Kochen erhitzt wird. Da die Potasche sich schwer auf den Boden auflegt, muß gut umgerührt werden; noch rascher geht die Lösung vor sich, wenn die Potasche in einem aus gelochtem Blech hergestellten und an einer Kette mit Flaschenzug beweglich aufgehangenen Siebkasten in die kochende Flüssigkeit eingetaucht wird.

Je concentrirter die Lösung bereitet wird, desto besser hinterbleibt das Kaliumsulfat, desto mehr wird aber beim Erkalten auch K_2CO_3, $2H_2O$ ab-

geschieden, deshalb begnügt man sich meist damit, dieselbe auf 51 oder 52° B. zu bringen, wobei nach dem Erkalten nur noch sehr geringe Mengen Kaliumsulfat in Lösung vorhanden sind. Auch hier wird die klar abgeheberte Lösung in einer hinter dem Calcinirraume befindlichen Schale erst noch zu 55 bis 56° B. gebracht, da selbst bei genügend starker Lauge schon das Vorwärmen von Nutzen ist, und das Calciniren wird mit besonderer Sorgfalt vorgenommen.

Der beim Umlösen und Erkalten hinterbliebene Salzschlamm wird, von einer Anzahl Operationen zusammengekommen, mit wenig Wasser und Dampf erhitzt, bis die überstehende Lauge 45 bis 48° B. wiegt. Klar abgehebert vertheilt man die Lauge auf die nächstfolgenden Umlösungen oder verdampft sie für sich, wobei sie eine etwas geringere Qualität der Potasche ergiebt; das ungelöst hinterbliebene Kaliumsulfat wird dagegen sofort mit kaltem Wasser abgelaugt, welches ebenfalls wieder mit für die Umlösungen dienen kann.

Qualität. Da eine besondere Abscheidung des Chlorkaliums oder der Soda bei dieser Behandlung nicht vorgesehen ist und die Arbeit unnöthig compliciren würde, muß das verwendete Sulfat gleich den entsprechenden Grad der Reinheit an Chlorkalium oder Natriumsulfat besitzen.

Die ohne Carbonisiren beim ersten Calciniren öfters 6 bis 10 Proc. Kaliumsulfat haltende Potasche kann dann leicht auf 1/2 bis 2 Proc. an diesem gebracht werden und wird meist auch nur eine gleiche Quantität an Chlorkalium, hierzu aber 95 bis 98 Proc. Kaliumcarbonat enthalten. Daneben findet sich fast immer ein geringer Gehalt an Silicat, dagegen kein Phosphat, welches die aus Holzasche oder Schlempekohle gewonnene Potasche kennzeichnet.

Für die Analyse der Potasche wird der gefundene Gehalt an Schwefelsäure und Chlor immer als Kaliumsulfat und Chlorkalium berechnet und ersteres durch den Factor 0,7933, letzteres durch Multiplication mit 0,9267 in Kaliumcarbonat umgewandelt, um so die Summe beider von dem durch den Factor 0,283 auf Kaliumcarbonat berechneten Kaliumplatinchlorid in Abzug bringen zu können. Das restirende Kaliumcarbonat wird dann von dem durch Normalsäure gefundenen und als Kaliumcarbonat angenommenen gesammten Alkalicarbonat abgezogen, wobei ein Rest mit 0,7668 multiplicirt etwa vorhandenes Natriumcarbonat ergiebt. Der durch Glühen bestimmte Wassergehalt und ein geringer, von der Ofensohle oder von Flugasche herrührender und auf gewogenem Filter zu sammelnder Gehalt an unlöslichen Theilen dient dann als Controle der Analyse.

Für die Dosirung des Kaliumgehaltes durch Platinchlorid ist das S. 227 ff. Gesagte maßgebend; bei einem zunächst qualitativ zu erprobenden Gehalte von 0,2 bis 0,3 Proc. Kieselerde leidet die Genauigkeit dieser Bestimmung und bei über 0,5 Proc. derselben kann ein mehrere Procent betragender Fehler eintreten. Die Kieselerde wird daher besser durch vorheriges Verdunsten und scharfes Trocknen der mit Salzsäure übersättigten Lösung abgeschieden, was erst beim Erhitzen im bedeckten Tiegel bis zu 250° vollständig ist. Einfacher ist es noch, bei Gehalt an Kieselerde oder Phosphorsäure diese und gleichzeitig die Schwefelsäure durch eine Lösung von Aetzbaryt zu fällen, deren Ueberschuß durch Kohlensäure entfernt werden kann.

Handelt es sich um die genaue Feststellung eines geringen Gehaltes an Soda, so kann dieselbe nach einer kürzlich von F. Röttger und H. Precht (Ber. chem. Ges. 1885, 2076) für Chlorkalium empfohlenen Methode vorgenommen werden; die Potasche ist dann nur vorher durch Verdunsten mit Salzsäure oder durch Erhitzen mit überschüssigem Salmiak in Alkalichlorid umzuwandeln und das durch den Versuch gefundene Chlornatrium durch den Factor 0,9066 in Natriumcarbonat umzurechnen. Diese neue Bestimmung, welche bis auf $^{1}/_{100}$ Proc. genaue Resultate geben soll, beruht auf der höheren Löslichkeit in Alkohol des Chlornatriums gegenüber dem Chlorkalium. Es lösen sich bei 15° in 100 Thln. Alkohol von:

	90	92,5	95 Gew.-Proc.
an Chlornatrium	0,345	0,223	0,146 Thle.
„ Chlorkalium	0,073	0,043	0,028 „

Um längeres Auswaschen zu vermeiden, bringt man 20 g des fein geriebenen Chlorkaliums, welches in Staßfurt häufig mit einer Gehaltsgarantie von nicht über $^{1}/_{2}$ Proc. Chlornatrium verkauft wird, in ein Meßkölbchen von 110 ccm Inhalt, das zu $^{3}/_{4}$ mit Alkohol von 90 Proc. erfüllt und während $^{1}/_{2}$ Stunde oft umgeschüttelt wird. Zur Fällung des in derartigem Chlorkalium 0,2 Proc. nicht überschreitenden Chlormagnesiums wird nun $^{1}/_{2}$ ccm einer 10 procentigen Lösung von reinem Kaliumcarbonat zugesetzt und nochmals eine Zeit lang gut umgeschüttelt, darauf aber bis zur Marke mit Alkohol von 90 Proc. aufgefüllt. Von der Lösung werden 50 ccm (als Hälfte) klar abgehebert und ergeben nach dem Verdunsten in der Platinschale das Gesammtgewicht beider aufgenommener Chloride, weiterhin aber durch eine Fällung mit Platinchlorid das Gewicht des dabei befindlichen Chlorkaliums. S. auch Repert. anal. Chem. 6, 129.

Hydratirte Potasche (potasse hydratée). Namentlich von Seifensiedern wird öfters noch eine Potasche von geringerem Gehalte gewünscht, wobei vorausgesetzt wird, daß dann Soda die Stelle der Potasche vertrete; falls aber für den Gehalt an Soda eine Vergütung nicht geboten wird, kann man diese Verdünnung auch durch Zusatz von Wasser vornehmen. 8 bis 10 Proc. desselben lassen sich durch directes Ueberbrausen der noch warmen Potasche unter Umschaufeln derselben incorporiren; eisenhaltige Potasche würde hierbei etwas an Aussehen verlieren.

Für gewisse Zwecke, namentlich für die Fabrikation von Flintglas oder Krystallglas, wird aber weiter eine Potasche verlangt, die von Sulfat oder von unlöslichen, aus dem Ofen aufgenommenen Theilen möglichst frei sein soll. Zu diesem Zwecke wird die Potasche zu 60° B. oder noch höher umgelöst und die Lösung dann dem Absetzen und Abkühlen überlassen, bis nur noch ein sehr geringer Sulfatgehalt darin ist, worauf die klar überstehende Lösung in Verdampfpfannen mit flachem Boden übergehebert wird. Hierin wird die Lauge dann verdampft, bis sie dickbreiig geworden und nach dem Herausziehen des Feuers unter Hin- und Herschaufeln und Klopfen in eine feinstückige glasig durchscheinende Masse übergegangen ist. Dieselbe enthält je nach der Behandlung 12 bis 18 Proc. Wasser

und eignet sich durch ihre geringere Neigung zum Zerfließen namentlich auch für den Kleinverbrauch der Potasche (Pfefferkuchenbäckerei, Färben mit Cochenille u. s. w.).

Von sonstigen Verwendungen der Potasche steht die für die Fabrikation der Schmierseife (grüne Seife) obenan; es folgen dann die für Blutlaugensalz, für Oxalsäure und die von Römer (D. R.-P. Nr. 24 694) unter Beigabe von Kalk und Soda empfohlene Aufschließung der Chromerze; ferner ihr Gebrauch in der Färberei, Bleicherei (Eau de Javelle), Töpferei, zur Gewinnung von Wasserglas und des gegen die Reblaus angewandten Kaliumsulfocarbonats

$$(3CS_2 + 3K_2O = K_2CO_3 + 2K_2CS_3),$$

welches aber directer mittelst Schwefelkalium darzustellen ist.

Selbstkosten. In zwei Fabriken, welche große Schmelzen mit 250 kg Sulfat verarbeiteten und keine Carbonisirung anwandten, daher eine größere Menge des Sulfats immer von Neuem in den Kreislauf nahmen und im Ofen höhere Verluste hatten, die sich schon durch eine stärkere Ansammlung von Kaliumsulfat in den Feuerzügen kund gaben, wurden zur Darstellung von 100 kg 95er Potasche 150 bis 154 kg Kaliumsulfat von 95 Proc. Reingehalt verbraucht; bei kleinen Schmelzen und Carbonisirung genügten bereits 145 bis 149 kg desselben. Der Kalkverbrauch erhob sich im ersten Falle auf 160 bis 200 kg, im zweiten Falle auf 130 bis 160 kg. Weniger verschieden war dagegen der Kohlenverbrauch, der zwischen 250 und 310 kg betrug, und eher zu Gunsten der großen Schmelzen sprach.

Von dem Kohlenverbrauch kamen etwa 27 Proc. auf die Mischungen, 28 Proc. auf die Heizung des Schmelzofens, 19 Proc. auf die erste, 15 Proc. auf die zweite Calcination und 11 Proc. auf den Dampfverbrauch zum Lösen, zum Betrieb der Pumpen u. s. w.

Der Arbeitslohn belief sich per 100 kg der Potasche auf 2,80 bis 2,90 Mk.; die Faßtage auf 1 Mk. und die sonstigen Unkosten auf etwa 4 Mk., wovon 1 Mk. auf Reparaturen zu rechnen war.

Für die Carbonisirung wurden in einer Fabrik per 100 kg Potasche 10 kg Coaks, in einer anderen 20 kg Kalkstein und 17 kg Salzsäure verbraucht, und die Production an Ferrocyankalium betrug in einer norddeutschen Fabrik bei Anwendung gewöhnlicher englischer Kohlen 33 kg.

Bei dem S. 410 angeführten gegenwärtigen Preise für Potasche, der in Deutschland immer für die Basis von 90 Proc. Kaliumcarbonat, in Frankreich dagegen für 100 Proc. normirt ist, kann nur bei einer großen Production, für welche obige Zahlen gelten, ein geringer Reingewinn übrig bleiben. Da Ueberproduction die Ursache ist, so werden auch die mannigfachen Projecte zur Darstellung der Potasche, sowie des Kaliumsulfats, welches ja zumeist als Rohmaterial für jene dient, hierin keine Besserung herbeiführen, zumal sie sich neben dem Leblanc-Verfahren und der Umsetzung des Chlorkaliums durch Schwefelsäure erst noch im Großen bewähren müssen. Dieselben dürften daher auch weniger einem momentanen Bedürfniß als einer unsicheren Aussicht in die Zukunft und der Furcht vor einschneidenden Aenderungen in der gegenwärtigen Lage der Kaliindustrie entsprungen sein.

Löserückstand der Filter. Durch einen Gehalt an Schwefeleisen (etwa $1^1/_2$ Proc.) ist derselbe frisch grauschwarz gefärbt, behält aber beim Trocknen an der Luft nur ein gelblichgraues Aussehen. Als wesentlichste Bestandtheile enthält er 25 bis 35 Proc. Calciumsulfid, 35 bis 40 Proc. Calciumcarbonat und Aetzkalk, 5 bis 10 Proc. Kohle oder Coaks, 3 bis 10 Proc. unlösliches Silicat, Sand u. s. w. Bei guter Ablaugung soll derselbe nicht mehr als 0,2 bis 0,3 Proc. lösliches Kaliumcarbonat zurückhalten. Zur Prüfung werden 12,5 g des zerkleinerten Rückstandes mit Wasser von 35° längere Zeit gut umgeschüttelt und dann zu 252 ccm aufgefüllt. 50 bis 10 ccm der klaren Lösung werden darauf unter Zusatz von Ammoniumcarbonat zur Trockne gebracht, der Rückstand mit wenig Wasser aufgenommen, unter Zufügen einiger Tropfen Ammoniumoxalatlösung erhitzt und zu einem geringen aber theilbaren Volumen gebracht. Hiervon ergiebt die klar abgeheberte Hälfte, nach dem Verdunsten und Glühen, das Alkalicarbonat in reiner Form.

Zur Bestimmung des außerdem noch im Rückstande in Verbindung mit Thonerde und Kieselerde, öfters auch als ein dem Gay-Lussit ähnliches Doppelsalz von Kaliumcarbonat mit Calciumcarbonat enthaltenen Kaliums ist ein Aufschließen durch Erhitzen in einer Platinschale mit Schwefelsäure von 50° B. und Verjagen des Ueberschusses nöthig, worauf mit Barytwasser unter gutem Abreiben und Erwärmen das Lösliche aufgenommen und der Barytüberschuß aus der klar abgeheberten Lösung durch Kohlensäure entfernt wird.

Da das Lagern dieses Rückstandes, welcher lufttrocken mehr als das anderthalbfache Gewicht der producirten Potasche ausmacht, mancherlei Uebelstände herbeiführen kann, hat man sich in der Sodaindustrie des entsprechenden Auslaugerückstandes unter möglichster Verwerthung seines Schwefelgehaltes, der etwa 80 Proc. von dem in die Schmelzgemische eingebrachten beträgt, zu entledigen gesucht. Eine analoge Verarbeitung des Potascherückstandes ist mir nur von Vorster & Grüneberg bekannt, welche hierzu das Mond'sche Verfahren anwenden.

Bei der früheren Schaffner'schen Methode laugte man die an der Luft hauptsächlich unter Bildung von Polysulfür ($2CaS + O = CaO + CaS_2$) veränderten Rückstände aus, oxydirte sie dann durch einen Luftstrom, welcher nun vorherrschend Hyposulfit entstehen ließ ($CaS_2 + 3O = CaS_2O_3$). Die von beiden Behandlungen erhaltenen Laugen wurden in gußeisernen Kesseln unter Zusatz von Salzsäure zersetzt, wobei durch Verbindung mehrerer Gefäße unter einander der zuerst frei werdende Schwefelwasserstoff und die erst nach der Zersetzung der Polysulfüre und des Sulfhydrats frei werdende schweflige Säure sich mengten und unter Abscheidung von Schwefel zerlegten. Das restirende Gas wurde durch Erhitzen in das nächste Gefäß übergetrieben und der etwas Gyps haltende Schwefel von der entstandenen Chlorcalciumlösung getrennt.

Mond nahm die Oxydation gleich in den Filtern vor, wobei eine Batterie jedoch aus 10 bis 12 derselben bestehen muß, von denen in der Reihe herumgehend immer vier hinter einander für die Ablaugung der Schmelzen dienen. Sobald der Rückstand von Potaschelauge erschöpft und gut abgetropft ist, wird mittelst eines kräftigen, geräuschlosen Schiele'schen Ventilators Luft unter den Doppelboden des betreffenden Filters gedrückt, durch welche unter allmälig bis zu

90° steigender Temperatur die Oxydation vor sich geht. Das auf die Oxydation folgende systematische Ablaugen ergiebt starke Laugen, welche in verdeckten Holzbottichen unter wechselweisem Einlassen von Salzsäure und dieser entsprechenden Quantitäten der Lauge angefüllt und darauf dem Absetzen überlassen werden. Bei gut getroffener Zeitdauer der Oxydation muß die Zersetzung nach der Formel $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$ vor sich gehen. Von 100 Thln. der Schmelzkuchen werden so etwa 9 Thle. Schwefel erhalten; der Rückstand enthält noch circa 40 bis 50 Proc. desselben zumeist als Calciumsulfat und Calciumsulfit.

Nach dem beim Chlormagnesium S. 311 erwähnten Schaffner-Helbig'schen Verfahren ist die Ausbeute an Schwefel unter der Form von Schwefelwasserstoff, welches in einem Gasometer gesammelt durch Verbrennen auf Schwefelsäure verwerthet wird, eine bessere, wenn schon dieselbe auch lange nicht der theoretischen Menge gleichkommt. Bei seiner Anwendung in einer englischen Fabrik (Dingl. pol. J. **246**, 520 und **249**, 33) wurde ein Kalkrückstand gewonnen, der abgelaugt 75 Proc. Calciumcarbonat mit 0,5 Proc. Chlorcalcium und daneben etwa 4,5 Proc. Gyps und 4 bis 5 Proc. Magnesiumsalze (MgO, $MgCl_2$ und $MgCO_3$) enthielt. Auf 100 Thle. als H_2S gewonnenen Schwefels waren 20 Thle. Chlormagnesium als Ergänzung zuzufügen.

J. Mactear (Engl. Pat. Nr. 815) leitet dem fein geschlämmten Rückstande als Milch zerrührt in einem Thurme schweflige Säure entgegen; es entsteht eine Lösung von Calciumbisulfit, die gewonnen wird, daneben aber freier Schwefel u. s. w. Der Verein chemischer Fabriken zu Mannheim (D. R.-P. Nr. 20 947) will den Sodarückstand bei 5 Atmosphären Druck mit einer dem Schwefelcalcium äquivalenten Menge Natriumsulfat behandeln, wobei Gyps und Schwefelnatrium entsteht. Rawes (D. R.-P. Nr. 25 771) zersetzt den Sodarückstand durch Kohlensäure, es bildet sich Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff, welches er in die oxydirte Lösung von Erdsulfid einleitet. H. v. Miller und C. Opl (D. R.-P. Nr. 28 067) wollen durch Zuleiten von Schwefelwasserstoff das unlösliche Calciumsulfid in lösliches Calciumsulfhydrat überführen, welches sie durch Kohlensäure in Calciumcarbonat und Schwefelwasserstoff zerlegen. Nach Parnell und Simpson (D. R.-P. Nr. 33 255) sollen die Rückstände mit Chlorammoniumlösung erhitzt und die entweichenden Schwefelammoniumdämpfe an Stelle von Ammoniak im Ammoniaksodaproceß benutzt werden, wobei in diesem Falle durch Kohlensäure Schwefelwasserstoff frei wird und Natriumbicarbonat sowie eine Lösung von Chlorammonium resultirt.

Nachtrag zu S. 103, 104 u. 410. Nach dem Verkaufssyndicat wurden 1885 abgesetzt 96 995 400 kg Chlorkalium, 80 Proc. (1884 89 379 950 kg), davon 43 Proc. an Deutschland und 57 Proc. ans Ausland. Nach Procenten entfielen in Deutschland: 48,4 auf Potasche, 43,8 auf Salpeter, 5,4 auf Alaun und sonstige Producte, 2,4 auf die Landwirthschaft; im Auslande etwa: 38,6 auf Salpeter, 14,3 auf chromsaures Kali, 8,8 auf Alaun und sonstige Producte und 38,3 auf die Landwirthschaft. Der Verbrauch für Potasche und Landwirthschaft war also gestiegen, der für Salpeter und chromsaures Kali zurückgegangen.

Borsäure aus Staßfurtit (Boracit).

Constitution $BO^3 + 3HO = B_2O_3 + 3H_2O = H_3BO_3$.

	Krystallisirt				Wasserfrei		
1 Mol.	B_2O_3	= 70	= 56,45 Proc.	B_2	= 22	= 31,43 Proc.
3 „	H_2O	= 54	= 43,55 „	O_3	= 48	= 68,57 „
Moleculargew.		124	100,00 Proc.	B_2O_3	= 70	100,00 Proc.

Die Borsäure wurde 1702 von Homberg beim Erhitzen von Eisenvitriol mit Borax entdeckt und 1808 ihre Constitution durch Gay-Lussac, Thénard und Davy festgestellt.

Aus Lösungen abgeschieden, krystallisirt dieselbe immer wasserhaltig in farblosen, biegsamen, dünnschuppenförmigen Blättchen des triklinoëdrischen (klinorhomboidischen) Systems, die in Menge weiß, perlglänzend erscheinen und sich fettig anfühlen.

Spec. Gew. 1,46 bis 1,48, das der wasserfreien Borsäure 1,83.

Von 70° ab verlieren die Krystalle Wasser, bis 100° $^2/_3$ desselben und es hinterbleibt das Metaborsäure genannte Hydrat ($H_3BO_3 - H_2O = HBO_2$), welches bei 100° noch flüchtig ist. Die krystallisirte Borsäure entweicht bereits unter diesem Grade und läßt sich durch anhaltendes Erhitzen im Wasserbade vollständig verflüchtigen. Bei 140 bis 160° geht die Borsäure in eine geschmolzene, glasige Masse über, die auf 2 Mol. Borsäure nur 1 Mol. Wasser enthält ($4H_3BO_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$); der Borax ($Na_2B_4O_7$) ist als das secundäre Natriumsalz dieser Verbindung anzusehen und krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Mol. Wasser als gewöhnlicher oder prismatischer Borax ($Na_2B_4O_7 + 10H_2O$), bei höherer Temperatur mit 5 Mol. als oktaëdrischer oder Juwelier-Borax ($Na_2B_4O_7 + 5H_2O$).

Bei noch höherer Temperatur gehen die drei Hydrate der Borsäure in deren Anhydrid (B_2O_3) über, welches eine farblose, zähe, glasartige Masse darstellt, die in der Rothglühhitze schmilzt und sich zu Fäden ausziehen läßt. Das Anhydrid ist bei der stärksten Porcellanofengluth nur langsam flüchtig, treibt in der Glühhitze aber alle flüchtigen Säuren aus ihren Salzen aus.

Die meisten borsauren Salze werden schon in der Kälte durch Mineralsäuren unter Abscheidung von krystallisirter Borsäure zerlegt, welche namentlich bei einem 2 Proc. übersteigenden Gehalte der Lösung und bei einer 70° übersteigenden Temperatur in ziemlicher Menge mit den Dämpfen weggeht.

Die Borsäure hat einen schwach säuerlichen und mehr bitterlichen Geschmack.

Nach Brandes und Firnhaber braucht 1 Thl. H_3BO_3			Nach Handwörterbuch d. Chem. 4, 154 (1882)		Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser an $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$	
an Wasser		100 Thle. Wasser lösen:				
			Bei 0°	1,95 Thle.	Bei 0°	2,83 Thle.
Bei 19°	25,66 Thle.	3,90 Thle.			„ 10°	4,65 „
„ 25°	14,88 „	6,72 „	„ 20°	3,99 „	„ 20°	7,88 „
„ 37,5°	12,66 „	7,90 „			„ 30°	11,90 „
			„ 40°	6,99 „	„ 40°	17,90 „
„ 50°	10,16 „	9,84 „	„ 50°	9,80 „	„ 50°	27,41 „
„ 62,5°	6,12 „	16,34 „			„ 60°	40,43 „
„ 75°	4,73 „	21,14 „			„ 70°	57,85 „
			„ 80°	16,82 „	„ 80°	76,19 „
„ 87,5°	3,55 „	28,17 „			„ 90°	119,66 „
„ 100°	2,97 „	33,66 „	„ 100°	34,00 „	„ 100°	201,43 „

Spec. Gew. einer bei 8° C. gesättigten Borsäurelösung nach Anthon = 1,014, einer bei 15° gesättigten Lösung nach Stolba = 1,024.

Die krystallisirte Borsäure löst sich in 6 Thln. kochenden Alkohols und in 5 Thln. kochenden Glycerins.

Die kalt gesättigte wässerige Lösung färbt Lackmus weinroth, die heiß gesättigte mehr zwiebelroth; eine mit Salzsäure angesäuerte Boratlösung färbt eingetauchtes Curcumapapier nach dem Trocknen braun. Wird ein borsaures Salz mit concentrirter Schwefelsäure angerührt und Alkohol zugegeben, so brennt dieser beim Umrühren mit grün umsäumter Flamme; eine mehr gleichmäßig grüne Färbung zeigt die Löthrohrflamme, wenn das Borat mit einem Gemenge von 1 Thl. Flußspath und $4^1/_2$ Thln. Kaliumbisulfat am Platindraht erhitzt wird. Noch besser tritt dieselbe, hier durch Fluorbor entstanden, auf, wenn das Borat in einem Proberöhrchen mit Flußspath und Schwefelsäure gemengt und der durch Zufügen eines Körnchens Magnesit oder harten Kalksteins erregte Gasstrom mittelst einer Löthrohrspitze in die Flamme eines Bunsenbrenners eingeleitet wird.

Die Borsäure ist dreibasisch; Metalloxyde werden durch dieselbe zu meist charakteristisch gefärbten Doppelsalzen gelöst, die leichter schmelzbar sind, als die entsprechenden Silicate. Die borsauren Alkalien reagiren in wässeriger Lösung alkalisch und nehmen Kohlensäure, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, Schwefel und fette Säuren in ziemlicher Menge auf.

Ursprung und Vorkommen. Als Ursprung der unter den vulcanischen Producten auftretenden Borsäure nahm man früher die Zersetzung in großer Tiefe vorhandenen Schwefelbors (Dumas) oder Borstickstoffs (siehe Fußnote S. 66) an. G. Bischof, dem die Voraussetzung derartiger Borablagerungen unnatürlich erschien, glaubte eher, daß die Wasserdämpfe die Borsäure den Gesteinen entnähmen, in denen sie ja als Turmalin und als Bestandtheil gewisser Arten Glimmer und Feldspath genügend verbreitet vorkomme.

Als Forchhammer die Borsäure dann als Bestandtheil des Meerwassers nachgewiesen (G. Bischof, Lehrb. der chem. u. phys. Geol., 2. Aufl., 1, 450/72), sprach Daubrée 1867 aus, daß dieselbe noch vielfach in den Gesteinen gefunden werden würde. Unter Anderem wurde sie, wohl als Magnesiumborosilicat, in dem ophiolitischen Serpentin nachgewiesen, welcher in parallelem Zuge die mittelitalienischen Soffionen begleitet. Auf dem gleichzeitigen Vorkommen von Schwefelkiesen in diesem hat Bechi (Ber. chem. Ges. 1878, 1690) die sehr annehmbare Hypothese gegründet, daß Kohlensäure und Wasserdampf ihr Freiwerden und die Bildung des mit ihr auftretenden Schwefelwasserstoffgases veranlassen. Mit den Wasserdämpfen gelangt sie derart in relativ reiner Form an die Erdoberfläche und ist hier und da durch günstige Abkühlungsverhältnisse auch in fester Form abgesetzt worden, so als Sassolin (beim Dorfe Sasso). Leichter wird sie durch alkali- oder salzhaltige Wässer zurückgehalten und kann dann besonders in warmen, trockenen Klimaten, in Verbindung mit Alkalien oder Erdalkalien als Salzabsatz in fester Form sich ansammeln, so im rohen Borax oder Tincal Asiens (Thibet, Ceylon, Turkestan), im Boronatrocalcit Chiles und Perus

$$[Na_2B_4O_7,\ 2CaB_4O_7 + 18H_2O \text{ und } 2(CaNaB_5O_9) + 15H_2O],$$

in den Borocalciten

$$(CaB_2O_4 + 2H_2O \text{ und } CaB_4O_7 + 6H_2O),$$

im Boracit (über dessen Bildung siehe S. 39) und in dem im Banate gefundenen Ludwigit, einem stark eisenhaltigen Magnesiumborat.

Von besonderem Interesse war das Vorkommen einer Anzahl sogenannter Boraxseen Californiens und der benachbarten Hochebene Nevadas (siehe Ber. über die Entw. der chem. Ind. v. A. W. Hofmann 1875, 327 und Neues Jahrb. f. Miner. 1874, 716). An den durch vulcanische Thätigkeit entstandenen, nördlich von S. Francisco liegenden, borsäurehaltigen Clear Lake schließt sich der eigentliche Boraxsee an, dessen Wasser nach G. Moore im Liter 34,4 g festes Salz enthält, das zur Hälfte aus Kochsalz und zu je $^1/_4$ aus borsaurem Natron und kohlensaurem Natron besteht. Da der See öfters ganz austrocknet, hat sich am Grunde in Thon eingebettet eine gallertig seifenartige Masse abgeschieden, welche Boraxkrystalle von mikroskopischer Kleinheit bis zu einem Durchmesser von 5 und 7 cm einschließt. Größere Krystalle werden hieraus direct durch Schlämmen und Waschen getrennt; 5 bis 6 Proc. Borax haltender Schlamm wird vorher an der Sonne getrocknet, kochend extrahirt und der gewonnene Borax in beiden Fällen durch Umkrystallisiren gereinigt. Im Esmeraldakreise findet sich auch Borocalcit mit Kochsalz abgelagert und im südlichen Californien jenseits der Sierra Nevada ein Seebecken von 50 bis 60 Quadratmeilen Oberfläche, welches

in der Mitte eine Ablagerung von Steinsalz, um diese herum aber 0,30 bis 0,91 m mächtig ein Gemenge von Natriumsulfat und Natriumborat und hierüber 0,91 m mächtig Borax enthält.

Der Verkauf der **Borsäureproduction Toscanas**, die im Jahre 1872 etwa 2½ Mill. Kilogramm betragen hat, war in englischen Händen monopolisirt, so daß lange Jahre dem Markte die Preise vorgeschrieben werden konnten. Seit 1873 hat aber der Nevadaborax auf den continentalen Markt einen starken Druck ausgeübt, in Folge dessen der Borax in London um 20 Mk. pro 100 kg im Preise zurückging. Die Gesammtproduction an der Pacificküste wurde damals auf 2 Mill. Kilogramm per Jahr geschätzt; für 1884 wird dieselbe aber nur auf 1 270 000 kg angegeben; die schwierigen dortigen Transportverhältnisse scheinen bisher also einer Erweiterung hinderlich gewesen zu sein, doch soll man dieselbe zur Zeit mit neuen Kräften und auf Grundlage der gleichzeitigen Gewinnung der Soda in Angriff genommen haben. Bei weniger schönem Ansehen war der Nevadaborax 1873 in London mit 122 Mk. und ordinäre Qualitäten zu 117 Mk. verkauft worden, während der aus toscanischer Borsäure von Wood fabricirte englische sich noch auf 133 Mk. hielt; 1883 stand der Preis auf 120 Mk., als aber jenes Verkaufsmonopol aufgehoben wurde und man auch bei Trapezunt in Kleinasien mächtige Lager von Magnesiumborat fand, fiel derselbe 1884 sehr rasch auf 80 Mk. und im October 1885 wurde in London ostindischer Borax mit nur 52 Mk. und californischer mit 60 Mk. notirt. Der Staßfurter Boracit, der im Jahre 1874 noch mit 90 Mk. per 100 kg inclusive Faß verkauft wurde, war 1882 auf 72 Mk. und 1883 auf 60 Mk. angelangt und 1886 ist derselbe zu 36 Mk. kaum anzubringen. Der deutsche Consum an Borax und Borsäure dürfte etwa 800 000 kg bis 1 000 000 kg per Jahr betragen; die S. 93 angegebene Jahresproduction an Boracit, die man mit dem aus den Fabriken dazu kommenden auf höchstens 300 000 kg anschlagen kann, würde also nur einen Theil dieses Bedarfes zu decken vermögen.

In Staßfurt ist die Verarbeitung des Boracits auf Borsäure verschiedentlich in die Hand genommen, bei der damaligen geringen Bedeutung und dem öfteren Wechsel in den Conjuncturen jedoch immer bald wieder aufgegeben worden. So haben sich früher Vorster & Grüneberg, Ziervogel & Tuchen, Korndorff, 1874 Hugo (Revel & Lucke) mit dieser Fabrikation beschäftigt; längere Zeit hat dann O. Jannasch in Bernburg und de Haën (Hannover) den größeren Theil des Staßfurter Boracits verarbeitet.

Von weiteren Firmen sind noch Hell & St'hamer in Hamburg, Gebr. Borchers in Goslar, Runkel, Martin & Cie. in Cöln und die chemische Fabrik Rheinau bei Mannheim zu nennen; die Verarbeitung des bei Trapezunt gefundenen Magnesiumborats geschieht in Frankreich.

Rohmaterial. Ueber die Zusammensetzung und Eigenschaften des Staßfurtits siehe S. 36 ff. Der als Handelswaare immer Boracit genannte Staßfurtit wird nur in gewaschenem und getrocknetem Zustande verkauft; bei sorgfältiger Ausführung könnte derselbe nahezu chemisch rein sein, also 62,5 Proc. Borsäure enthalten. Bei weniger guter Wäsche und ungenügendem Trocknen

wird der Reingehalt meist aber nur 86 bis 90 Proc., entsprechend einem Borsäuregehalte von 53,8 bis 56,25 Proc., erreichen.

G. Krause, der eine Arbeit über die Verwerthung desselben ausgeführt hat (Inauguraldissertation, Jena 1875), fand Handelswaare wie I. zusammengesetzt; II. ist das nämliche Product nach dreimaligem Waschen mit je 40 Proc. seines Gewichtes an Wasser.

	I.	II.
Borsäure	52,39 Proc.	54,28 Proc.
Magnesia	23,13 „	23,41 „
Chlormagnesium	12,14 „	11,20 „
Chlorkalium	3,46 „	2,59 „
Chlornatrium	1,28 „	0,55 „
Magnesiumsulfat	0,87 „	0,43 „
Eisenoxyd	0,71 „	0,50 „
Wasser	6,02 „	7,04 „
	100,00 Proc.	100,00 Proc.

Das Auswaschen geschieht durch Einweichen und Durchrühren am besten mit warmem Wasser, welches dann durch Abgießen oder Abhebern möglichst vollständig entfernt wird. Da dieses Wasser, welches zuletzt nicht über $^1/_2{}^0$ B. wiegen darf, etwas Borsäure aufnimmt, würde es zweckmäßig sein, dasselbe vor dem Wegfließen mit Kalkmilch durchgerührt nochmals gut absetzen zu lassen, wobei der Kalkniederschlag unter Abscheidung von freier Magnesia aus dem Chlormagnesium und Magnesiumsulfat die Borsäure zurückhalten und nach oft wiederholter Benutzung vorwaltend in Magnesiumborat übergegangen sein wird.

Das Trocknen des erst noch auf einem Leinentuche abgetropften Boracits wird meist mit abfallender Wärme, beispielsweise auf Brettern ausgebreitet, oberhalb der Dampfkessel vorgenommen und das Product in Fässer von mäßigem Inhalt verpackt.

Ein weiteres Rohmaterial bieten gewisse Abfälle von der Verarbeitung des Carnallit- oder Kainitrohsalzes, das in der Beschaffenheit, wie es den Fabriken zugeführt wird, in 10 000 Thln. immer noch 2 bis 3 Thle. Staßfurtit enthält. Beim weiteren Zerkleinern des Salzes wird meist noch ein gewisser Antheil Staßfurtit ausgesucht, wo aber sofort eine feinere Mahlung vorgenommen wird, bleibt der gesammte Boracit beim Producte, bei dessen kochender Behandlung großentheils in einen feinen Schlamm übergehend.

Der schlammig gewordene Antheil wird dann zur größeren Hälfte mit in die Klärschlämme gelangen, die ja meist auf Kalidünger verarbeitet werden, der Rest aber beim Löserückstande hinterbleiben. Bei der Verarbeitung des letzteren wird sich der Staßfurtit dann wieder im Löserückstande und Absatzschlamme der Glaubersalzgewinnung, sowie in den Abfällen vom Waschen des Kieserits und in diesem selbst vorfinden, aus dem er dann auch noch in die Bittersalzschlämme übergeht.

Bei der früheren Anwendung des Rohsalzes in groben Stücken blieb der Löserückstand reicher an Staßfurtit, so daß die Glaubersalz- und Bittersalzschlämme, nach dem Wegwaschen aller in Wasser löslichen Salze, oft bis zu

15 Proc. ihrer Trockensubstanz an Boracit enthielten; in dem beim Waschen des Kieserits weglaufenden feinen Schlamm fand Michels bei gleicher Behandlung sogar 20 Proc. Boracit.

Als Nebenbestandtheile enthalten diese Schlämme freilich vorzugsweise in Salzsäure leicht lösliche Thonerde und Eisenoxyd, welche die Gewinnung der Borsäure erschweren, immerhin verdient aber namentlich der zuletzt erwähnte Schlammabsatz, der gegenwärtig ohnedies sorgfältig zurückgehalten werden muß, die volle Aufmerksamkeit der betreffenden Kreise.

Für die Zersetzung braucht der Staßfurtit nicht erst getrocknet zu werden, wodurch es leichter wird, schlecht gewaschene Handelswaare einer nachträglichen Waschung zu unterwerfen. Vorheriges Feinmahlen auf einem Kollergange, zwischen Mühlsteinen oder einem Walzwerke erleichtert allerdings das Auflösen, doch kann man eine ähnliche Wirkung erzielen, wenn beim Waschen die hartbleibenden Stücke für sich gehalten und zuerst mit der Salzsäure zusammengebracht werden, der schlammige Theil aber erst nach ihrer Lösung nachgegeben wird.

Als Lösegefäß benutzt man entweder einen durch freies Feuer geheizten Kupferkessel oder einen Holzbottich, der auch mit Bleiblech von 5 mm Stärke ausgefüttert sein darf und in den ein Dampfrohr, als Brausrohr endigend, durch zahlreiche Oeffnungen directen Dampf einführt.

1 Mol. reiner Boracit verlangt für die Freimachung der Borsäure und zum Binden der Magnesia 6 Mol. Salzsäure; auf 100 Thle. desselben macht dies 48,9 Thle. reine Salzsäure oder 152,2 Thle. Salzsäure von 20° B. (bei 32 Proc. Reingehalt).

Krause verwendete für 100 Thle. des S. 443 analysirten Boracits (II) 150 Thle. Salzsäure von 30 Proc. Reingehalt nebst 300 Thln. Wasser und erhielt nach dem Erkalten eine Mutterlauge von tiefgelber Farbe von 1,32 spec. Gew. (35° B.). Filsinger (Chem. Ztg. 3, 46) nahm auf 100 Thle. Boracit 150 Thle. Salzsäure von 1,175 spec. Gew. (also 34,7 Proc. Reingehalt) und 350 Thle. Wasser; der Zusatz des gemahlenen und gesiebten Boracits geschah unter Erwärmen und gutem Umrühren wechselweise mit der Salzsäure, wobei jedoch darauf geachtet wurde, immer einen geringen Ueberschuß an Boracitmehl ungelöst zu lassen.

Hugo controlirte die Gegenwart überschüssiger Salzsäure, indem er zu einer Probe der filtrirten Flüssigkeit einige Tropfen Eisenchloridlösung setzte; so lange nur freie Borsäure vorhanden ist, entsteht hierdurch eine bräunliche Fällung von borsaurem Eisenoxyd, die geringste Menge Salzsäure im Ueberschuß verhindert diese Fällung. Die nämliche Probe wurde zu Grunde gelegt, um durch einen vorherigen Versuch für jede neue Partie Boracit die Quantität der zur Zersetzung nöthigen Salzsäure festzustellen.

B. Schultze, der in neuerer Zeit den Gegenstand bearbeitet hatte und nur durch den plötzlichen Preisrückgang des Borax von 120 auf 80 Mk von einem fabrikmäßigen Betriebe abgehalten wurde, fand, daß die Lösung wesentlich erleichtert werden kann, wenn man den bis auf Nußgröße zerkleinerten Boracit in einem kräftigen Bottich aus gesundem Holz mit nicht zu verdünnter Salzsäure

in ungenügender Menge übergießt und öfters umrührt. Je nach der Concentration der Säure, der Temperatur der Jahreszeit und der geringeren oder häufigeren Nachhülfe durch Umrühren, tritt nach einigen Stunden bis zu mehreren Tagen die Einwirkung unter lebhaftem Erwärmen der Masse ein, welches bis zum Kochen und Ueberschäumen gesteigert werden kann. Für einen regelmäßigen Betrieb wird man vier bis sechs Bottiche haben, die der Reihe nach mit dem zu Nußgröße zerkleinerten Boracit zu $^2/_3$ bis $^3/_5$ ihres Inhaltes angefüllt werden. Durch Uebergießen mit heißem Wasser und Umrühren mit kräftigen Holzspateln werden vorhandene Nebensalze in Lösung gebracht, die man unter Rückgabe der ersten trüben Partie, auch nach unten ablaufen lassen und durch weiteres Wasser noch verdrängen kann, wenn die durch einen Spund verschlossene Oeffnung von innen her durch ein mit Kupfernägeln befestigtes Stück Sackzeug überspannt ist. Nach dem vollständigen Ablaugen werden bei verschlossenem Spundloch dann $^3/_4$ bis $^4/_5$ der zur Zersetzung nöthigen Salzsäure aufgegeben und öfters gut durchgerührt. Sobald die Reaction soweit vorgeschritten, daß die Masse durchweg weich breiig geworden ist, wird sie in die im Lösegefäße zum Kochen erhitzten sauren Laugen vom Umlösen und Waschen der Borsäure allmälig und unter Umrühren eingetragen und am Schlusse die noch fehlende Salzsäure zugefügt. Bei guter Einrichtung kann man unter Verwendung der sämmtlichen vorerwähnten Abfalllaugen hierbei eine Lösung gewinnen, welche 30 bis 35° B. wiegt und nach dem Erkalten um so weniger Borsäure in Lösung zurückhält, je concentrirter sie ist. Es ist von Vortheil, hierbei einen nicht zu geringen Ueberschuß von Salzsäure anzuwenden, weil die Borsäure sonst durch Magnesiumborat sowie auch durch Eisenoxyd verunreinigt und durch letzteres oft auch gelblich bis bräunlich gefärbt wird; der geringe ungelöste Rückstand besteht in diesem Falle der Hauptsache nach aus Sand nebst wenig Thon, Anhydrit u. s. w. und kann nach geringem Waschen entfernt werden. Bei Ueberschuß von Boracit muß derselbe erst noch mit starker Säure digerirt werden, worauf man ihm die frei gemachte Borsäure durch Aufkochen mit Mutterlauge, aus welcher die Rohborsäure auskrystallisirt war, entziehen kann.

Die, wie oben gesagt, gewonnene, durch hinreichendes Absitzen geklärte Rohlauge mit etwa 100° Temperatur, wird mittelst eines als Heber dienenden Bleirohres in die Krystallisirgefäße abgezogen, wobei die letzte trübe Partie noch durch einen leinenen Spitzbeutel filtrirt werden kann.

Als Krystallisirgefäße können wiederum Holzbottiche oder flache Holzkästen, mit Bleiblech von 3 mm Stärke ausgekleidet, dienen, in welchen die Lauge nach zwei-, höchstens dreitägigem Stehen zur Temperatur der Luft abgekühlt ist und eine reichliche Krystallisation schuppenförmiger Borsäure abgesetzt hat.

Nach dem Abhebern der hauptsächlich Chlormagnesium enthaltenden Mutterlauge wird die Borsäure mit Holzschaufeln auf einer hölzernen Abtropfbühne gesammelt, über welche, den Wandungen sich anschmiegend, ein kräftiges Leinentuch ausgebreitet ist, mittelst dessen dieselbe nach dem Abtropfen noch durch Pressen von anhängender Lauge befreit werden kann. Beim Großbetriebe würde es noch zweckmäßiger sein, durch am Grunde der Krystallisirkästen angebrachte, innen durch Gummikorke verschlossene Stutzen die Mutterlauge nebst der in

Suspension gebrachten Säure einer hölzernen Filterpresse zuzuleiten, worin beide getrennt und die Borsäure noch nachgewaschen wird; auch eine kupferne Centrifuge könnte zum Ausschleudern der Lauge dienen.

Früher hatte man meist mit schwächeren Lösungen gearbeitet und sah sich dann gezwungen, die Mutterlauge einer Verdampfung bis zu 35 oder 36° B. zu unterwerfen, welche in flachen, auf geheizten Gußplatten oder erhitztem Mauerwerk stehenden Bleipfannen vorgenommen wurde und während des nachfolgenden Erkaltens noch einen geringen Anschuß weniger reiner Säure ergab. Da die freie Salzsäure aber in der Wärme das Blei in viel höherem Grade angreift, wurden die Pfannen oft undicht, so daß es zweckmäßiger erscheint, die Lauge sofort concentrirter herzustellen oder vor dem Weglassen noch einer Fällung durch wenig Kalkhydrat zu unterwerfen, wie dies bereits für die Waschwässer vom Rohboracit gesagt wurde. Nach einigem Ansammeln müßte das so gewonnene Magnesiumborat in ähnlicher Weise wie der Boracit selbst verarbeitet werden.

Enthält die Rohborsäure noch Mutterlauge oder in Wasser lösliche Salze, so kann sie auch in einem hölzernen Deckbottich mit gelochtem und durch ein Leinentuch überzogenem Doppelboden abgedeckt werden, wobei zunächst Decklauge von einer vorhergehenden Operation, oder wenn die Säure noch umgelöst wird, Mutterlauge vom Umlösen, darauf mit Salzsäure versetztes Wasser und zuletzt reines Wasser in Anwendung kommt. Die Lauge vom ersten Abdecken oder Waschen wird für eine nächste Rohlösung verwendet, die weiterhin abfließende Decklauge, die nicht schwerer sein darf als die Mutterlauge vom Umlösen der Rohborsäure, dient für die nächste Deckoperation.

Um die Borsäure völlig rein und blendend weiß zu gewinnen, wird das Rohproduct mit Wasser, das mit Salzsäure stark angesäuert ist, umgelöst, wozu ihr drei- bis vierfaches Gewicht an Wasser nöthig ist, welches vor dem Eintragen der Säure zum Kochen erhitzt wird. Nach Filsinger, der zur Umlösung keine Salzsäure zusetzt, soll die Lösung heiß gewogen 5° B. haben, und wenn besonders große und schöne Krystalle gewünscht werden, sei es besser, nur zu 4° B. zu lösen, sowie die als Krystallisirgefäße dienenden Thonkübel mit Sägemehl, Stroh oder anderen schlechten Wärmeleitern zu umgeben.

Wenn das gewöhnliche Wasser kalk- oder eisenhaltig ist, muß auch die reine Borsäure oder Raffinatborsäure zunächst noch mit schwach durch Salzsäure angesäuertem, darauf aber mit destillirtem Wasser bis zur völligen Entfernung des Chlors abgedeckt werden. Die zuerst ablaufende Decklauge wird zur Umlösung von Rohborsäure, die weitere aber als erste Decklauge für die nächste Partie reiner Säure benutzt. Das Niederschlagen von Eisenoxyd mit der Borsäure und das hartnäckige Anhaften desselben, welches früher eine der Hauptschwierigkeiten abgab, wird durch die von Schultze mit Consequenz durchgeführte Beigabe von freier Salzsäure mit Leichtigkeit vermieden und Gefäße von gesundem Holz sind gegen eine derartige Menge der Salzsäure unempfindlich.

Das Trocknen der Borsäure geschieht in einem geheizten Raume auf Trockentischen von Holz, die auch mit Walzblei von 3 mm Stärke überzogen sein können, ähnlich wie dies beim Bittersalz S. 280 beschrieben wurde. Auch hier verbessert ein nachfolgendes Sieben das Aussehen der Waare, die in mit Papier

ausgelegte Kisten oder Fässer verpackt wird und in weißen mehr oder weniger glänzenden Blättern oder einem blätterig-krystallinischen Pulver besteht. Die rohe toscanische Borsäure enthält nur 80 Proc., die aus Boracit gewonnene gereinigte Säure dagegen 99 Proc. Borsäurehydrat. Bei Abnahme eines Fasses von 300 kg notirte E. de Haën die letztere im October 1885 zu 110 Mk. per 100 kg, und die nach der Pharm. germ. II. von Chlor oder Schwefelsäure gänzlich freie, zu 130 Mk.; pulverisirt kosten beide Sorten je 10 Mk. mehr.

100 Thle. reiner Boracit würden 110,8 Thle. krystallisirter Borsäure ergeben können und 100 Thle. von dieser entsprechen 90,2 Thln. Boracit. Die wirkliche Ausbeute aus Handelswaare übersteigt jedoch selten 85 Proc. gewöhnlicher oder 80 Proc. vom Boracit an reiner Borsäure; Filsinger erhielt von Boracit (Handelswaare) nur 82 bis 83 Proc. verkäufliche Borsäure.

Zur Gewinnung von 100 kg krystallisirter Borsäure sind nöthig:

118 bis 125 kg Boracit des Handels, und
180 „ 190 „ rohe Salzsäure von 20° B.

Die sonstigen Unkosten hängen bei einem derartigen Artikel zu sehr von der Größe des Betriebes ab, als daß sich Bestimmtes darüber sagen ließe.

Von den Abfällen und Schlämmen läßt sich der grobe Abfall der Kieseritgewinnung, der hauptsächlich Anhydrit, Steinsalzstückchen und daneben noch etwas Kieserit, Sand, öfters auch Stückchen von Polyhalit, Schwefel u. s. w. enthält, noch mit Salzsäure extrahiren, nachdem vorher durch längeres Einweichen sein Kieseritgehalt löslich gemacht und alle in Wasser löslichen Theile entfernt waren. Neben der Borsäure krystallisirt hierbei jedoch mehr oder weniger Gyps in seideglänzenden Nadeln aus.

Im Glaubersalzrückstande kommt zum Gypsgehalte noch Thonerde und Eisenoxyd; Korndorff versuchte deshalb durch Schlämmen die einzelnen Bestandtheile vorher zu scheiden, was aber ohne Erfolg blieb. Borsche machte den Versuch, durch Destilliren des Boracits mit Flußspath und Schwefelsäure in einem Bleiapparate Borsäure zu gewinnen, indem er das entweichende Fluorbor durch Wasser in Fluorwasserstoffsäure und Borsäure trennen wollte, doch bleibt auch in verdünntem Zustande ein Theil der Borsäure mit der Fluorwasserstoffsäure verbunden und in obigen Schlämmen würde die Gegenwart der Kieselerde den Vorgang noch mehr compliciren.

Besser dürfte es zum Ziele führen, die Rückstände mit einer dem Magnesiumborat entsprechenden Menge Salzsäure der Wirkung überhitzter Wasserdämpfe auszusetzen, welche die Borsäure mit fortnehmen und bei der nachfolgenden Abkühlung in geschlossenen Condensationsapparaten wieder abscheiden würden. In ähnlicher Weise wurden Calciumborat enthaltende Mineralien früher in Nevada durch breiförmiges Eindicken mit Schwefelsäure in einem zur Rothgluth erhitzten, gußeisernen Cylinder mit überhitztem Wasserdampf behandelt und die dampfförmigen Producte in Bleikammern condensirt. Chlornatrium mußte vorher gut entfernt sein, da Böhme 1848 nachwies, daß Borsäurehydrat dasselbe unter diesen Bedingungen in Natriumborat und Salzsäure zerlegen würde.

Die directe Verarbeitung des Boracits auf Borax, dessen Consum ein ausgedehnterer und mehr regelmäßiger ist, läßt sich nicht empfehlen, weil seine Um-

setzung beim Kochen mit Natronlauge und mehr noch mit einer Lösung von Natriumcarbonat unvollständig bleibt, so daß also Boracit in schwer zu controlirender Menge bei dem ohnedies schlecht auszuwaschenden, durch Fällung entstandenen Magnesiumoxyd oder Magnesiumcarbonat hinterbleibt. Besser eignet sich diese Methode für die Verarbeitung des mit Natriumcarbonat in Lösung vollständig umsetzbaren Boronatrocalcits, der auch in der That meist in dieser Weise verarbeitet wird. Ein weiterer Uebelstand beruht darin, daß der Boracit des Handels oft Holz, Lumpen und dergleichen organische Stoffe beigemengt enthält, welche beim Kochen mit den alkalischen Laugen gefärbte Lösungen und einen gelblichen Borax ergeben, wenn erstere nicht vorher durch Kohle entfärbt werden. Demnach ist es praktischer, zunächst die Borsäure zu gewinnen und diese dann mit ihrer genau entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf Borax zu verarbeiten, der nur aus siedend gesättigten Lösungen (30° B.) beim langsamen Erkalten oberhalb 56° C. sich als oktaëdrischer, sonst immer als gewöhnlicher, prismatischer Borax abscheidet.

Bestimmung der Borsäure. Der Wassergehalt der Borsäure wird durch Trocknen über Schwefelsäure oder bei 40 bis 50° im Luftbade bestimmt; nach H. Gilbert (Repert. anal. Chemie 1885, 374) läßt sich dies vortheilhaft durch Verdunsten und Glühen von 2 g der Borsäure mit 1,5 g frisch geglühtem Aetzkalk und 10 ccm Wasser erreichen.

Etwaige Verunreinigungen bleiben meist beim Lösen in starkem Alkohol zurück; noch sicherer ist es aber, durch Abdunsten mit Fluorwasserstoffsäure oder durch wiederholtes Verdunsten mit Alkohol die Borsäure selbst zu verflüchtigen und so die Salze als Rückstand zu behalten. Bei ihrer Flüchtigkeit kann die Borsäure nicht als Verdunstungsrückstand einer wässerigen und noch weniger einer alkoholischen Lösung bestimmt werden, vielmehr muß diesen Lösungen vor dem Verdunsten eine genau gewogene, überschüssige Menge Natriumcarbonat zugegeben und der Verdunstungsrückstand nach dem Schmelzen gewogen werden. Aus der Dosirung der noch vorhandenen Kohlensäure und dem berechneten Gehalt an Natriumoxyd ergiebt sich als Restbetrag die Borsäure. Handelt es sich darum, die Borsäure erst in alkalische Lösung überzuführen, so bietet Schmelzen des Borats mit dem vierfachen Gewicht Natriumcarbonats oft auch schon Kochen mit einer genügenden Menge concentrirter Natronlauge das geeignetste Mittel, und die Bestimmung kann dann in der alkalischen Lösung wie vorher, oder wie nachfolgend angegeben, geschehen.

Marignac (siehe Fresenius' quantit. Analyse) versetzt die Borsäure und Alkalien haltende Lösung nach dem Neutralisiren durch Salzsäure mit einem Ueberschuß von Chlormagnesium (auf 1 Thl. Borsäure 2 Thle. Magnesia) und so viel Salmiak, daß beim Erhitzen unter Zusatz von Ammoniak keine Fällung erfolgt. Unter öfterer Beigabe kleiner Mengen Ammoniak wird dann in der Platinschale verdunstet und geglüht, wobei durch Mithülfe der Ammoniakzusätze alles Chlormagnesium zerlegt werden soll. Der aus Borsäure und Magnesia bestehende, in Wasser unlösliche und gut ausgewaschene Theil des Rückstandes wird nach dem Erhitzen zur Rothgluth gewogen, darauf in Salzsäure gelöst und

sein Magnesiagehalt als phosphorsaure Ammoniakmagnesia bestimmt. Die hieraus berechnete Magnesia ergiebt, vom Gesammtgewicht abgezogen, das Gewicht der Borsäure.

E. Smith (Répert. de Pharm. **11**, 409) empfiehlt die Borsäure im Borax mittelst einer überschüssigen Mangansulfatlösung zu fällen und durch Zusatz eines gleichen Volumens Alkohol das Manganborat vollständig abzuscheiden. Zurücktitriren des noch in Lösung befindlichen Mangansulfats nach vorläufigem Verdunsten des Alkohols läßt die an Mangan gebundene Borsäure berechnen.

Der hauptsächliche Verbrauch der Borsäure ist der zur Darstellung des Borax, welcher als Flußmittel beim Schmelzen von Metallen, in Belgien zum Einweichen der Wäsche vor dem Waschen mit Seife, in größter Menge aber beim Löthen zur Herstellung einer blanken Metallfläche überall da an Stelle des Salmiaks dient, wo eine höhere Temperatur nöthig ist (der octaëdrische springt hierbei nicht so leicht von der Löthstelle wie der prismatische).

Die Borsäure, hier und da auch durch Borax ersetzt, findet weitere Verwendung zum Glasiren von Porzellan, zu Emaillen, Glas- und Porzellanfarben, künstlichen Edelsteinen und Flintglas; im Verein mit Zinkoxyd zur Bereitung des durch thermische Einflüsse wenig veränderlichen sogenannten Jenenser Glases für physikalische Instrumente (Math. naturw. Sitzungsber. der königl. Akademie zu Berlin 1885, 629); zum Tränken der Dochte in der Kerzenfabrikation; zur Darstellung des borsauren Manganoxyduls (Siccativ für Firnisse und Oelfarben); in der Färberei und Druckerei und zur Darstellung des Smaragdgrüns oder Guignet'schen Grüns, welches aus Chromoxydhydrat besteht, gewonnen durch Schmelzen von Borsäure mit Kaliumbichromat und Zerlegen des borsauren Chromoxydkalis durch Wasser. Zum Conserviren von Nahrungsmitteln, namentlich Fleisch, wird Borsäure in verschiedenen Formen angewandt, so als Conservesalz von Jannasch (D. R.-P. Nr. 3059), ein Gemenge von gleichen Theilen Chlorkalium, Borsäure und Chilisalpeter; als eine Lösung von 15 Thln. Borsäure mit 2 Thln. Weinsäure in 1000 Thln. Wasser (D. R.-P. Nr. 11 027); als Lösung von Borax in Glycerin und als Gemenge von Borsäure und Salicylsäure. Letzteres soll nach Hager den Nahrungsmitteln einen bitteren Geschmack ertheilen. Zerenner's Antimerulion besteht zum trockenen Gebrauch aus Kieselguhr mit 6 Proc. Chlornatrium und 3 Proc. Borsäure und als Lösung in Wasserglas mit dem gleichen Zusatz. Auch in der Medicin wird neuerer Zeit eine mit Wasser oder Glycerin bereitete, gesättigte Lösung von Borsäure als antiseptisches Mittel häufig, so namentlich bei Diphtherie angewendet. Guyard (Bull. Soc. chim., Paris **40**, 422) hat die Borsäure als Normalsäure für die Analyse vorgeschlagen, weil sie leicht rein zu gewinnen ist und nach dem Schmelzen eine unveränderliche Zusammensetzung hat. Als Indicator soll Hämotoxylin statt des Lackmus verwandt werden. Tropäolin erfährt nach Joly durch eine Borsäurelösung keine Veränderung, ist jedoch Alkali oder Erdalkali dabei, so wird es gelb und durch freie Mineralsäure roth gefärbt (Dingl. pol. J. **251**, 96).

Kalidüngemittel und ihre Anwendung.

In den Fußnoten S. 101 und 112 wurden für Deutschland und Frankreich die gewaltigen Mengen Kalisalze angegeben, welche durch die Rübencultur alljährlich dem Boden entnommen werden und wie S. 410 gesagt worden ist, sind dieselben für Deutschland noch höher anzuschlagen. Die Verarbeitung von Zuckerrüben auf Zucker betrug für Deutschland im Jahre:

1843/44	217 483	Tonnen à	1000 kg
1853/54	923 495	„	„
1863/64	1 995 576	„	„
1873/74	3 528 764	„	„
1883/84	8 918 130	„	„ [1])

Der Anbau derselben hat also in dieser Zeit um mehr als das 40fache zugenommen und in ähnlicher Weise ist auch die Production anderer Hackfrüchte, wie der Kartoffeln und Cichorienwurzel, für technische Zwecke gestiegen. Liebig hatte deshalb sehr Recht, wenn er vor einer endlichen Erschöpfung des Bodens warnte und einen Ersatz der bei dem immer intensiveren Betriebe der Landwirthschaft demselben entzogenen Mineralstoffe forderte.

Die Auffindung der Staßfurter Kalisalze wurde daher zunächst von diesem Gesichtspunkte aus willkommen geheißen; wie S. 102, 105 und 106 gesagt wurde, stellte die preußische Regierung bereits 1859 gemahlene Kalisalze zur Verfügung, die theils direct zur Düngung verwendet, theils von chemischen Fabriken für diesen Zweck noch geeigneter zu machen gesucht wurden.

---

[1]) Diese Rüben wurden auf 140 843 ha Landes gebaut, während der Getreidebau, worin Deutschland auf dem Continent die dritte Stelle einnimmt, etwa 13,5 Mill. Hectar in Anspruch nahm. Nach Pincus und Bretschneider soll 1 ha Zuckerrüben dem Boden in den Blättern 88,1 kg und in den Rüben 195,8 kg an Kali entziehen, als Gesammtentnahme würde sich hier demnach ergeben:

Für die Blätter	12 409 677 kg Kali	oder	24 571 159 kg	KCl von	80 Proc.
„ „ Rüben	27 635 059 „ „	„	54 717 417 „	„ „	80 „
In Summa	40 044 736 kg Kali	oder	79 288 576 kg	KCl von	80 Proc.

Der directe Absatz der gemahlenen Carnallitsalze an die Landwirthschaft belief sich 1860 auf 185 900 kg, 1861 auf 1 253 150 kg und nahm weiterhin auch noch etwas zu. Als dann die Chlorkaliumfabriken ins Leben traten, die namentlich im Beginn der Fabrikation an Kali sehr reiche Abfallproducte erhielten, ging die Herstellung und der Vertrieb der Kalidünger naturgemäß an diese über, da sie ja das Chlormagnesium besser zu eliminiren vermochten, welches durch seine Zerfließlichkeit die Handhabung erschwerte und mit Ausnahme der Anwendung auf Moorböden und Wiesen, öfters auch geradezu geschadet hatte. Günstige Berichte über derartige Versuche wurden zuerst von Ockel auf Frankenfeld, weiterhin auch von Reuning, Culmitz, Grouven und Anderen veröffentlicht.

Von den Chlorkaliumfabriken begann 1863 zuerst A. Frank, der aus der Zuckerindustrie kommend, die Wichtigkeit der Liebig'schen Aussprüche erkannte, Kalidünger besonders zu fabriciren und gab die Anregung zu größeren Versuchen mit seinen Producten bei Brumme in Waldau nahe Bernburg und Treutler-Scherzer in Neuhof bei Liegnitz. Ihm folgte H. Grüneberg bald nach und beide haben dann für weitere Versuche manche Opfer gebracht und sind durch Wort und Schrift der Verbreitung der guten Sache dienlich gewesen.

Wenn man früher durch die häufig ausschließliche Anwendung kalifreier oder doch kaliarmer Düngemittel (Chilisalpeter, Guano u. s. w.) den Boden etwas an Kali verarmt hatte und infolge dessen die erste Anwendung der Kalidünger oft von ganz erstaunlichem Erfolge begleitet war, so gerieth man nun vielfach in den umgekehrten Fehler, zu glauben, daß der Kalidünger andere Düngerstoffe ersetzen könne und daß jeder Boden in gleicher Weise des Kalis bedürftig sein müsse.

Da inzwischen der Kainit aufgefunden worden und die Gewinnung von reiner Kalimagnesia aus demselben, namentlich von Douglas (Leopoldshütte), aufgenommen worden war, so erhob sich zu Gunsten des darin vorhandenen Kaliumsulfats eine lebhafte Polemik (O. Corbel, Die Staßfurter Kalisalze in der Landwirthschaft, Aschersleben 1868), welche die öfteren Mißerfolge der Kalidünger dem darin enthaltenen Chlorkalium und dem außer Magnesiumsulfat noch dabei befindlichen Chlornatrium oder den meist geringen Mengen Chlormagnesiums zuschreiben wollte. Bei den viel höheren Preisen der reinen schwefelsauren Kalimagnesia stieg gleichwohl der Consum an Kalidünger, namentlich als von 1871 ab die anhaltische Regierung den Verkauf des Kainits zunächst für das Ausland, von 1873 ab auch für das Inland in die Hände eines Privatmannes legte, der den Preis des von ihm bis 1874 mit 1,80 Mk. und von da ab mit 2 Mk. per 100 kg bezahlten Productes theilweise bis zu 3,20 Mk. erhöhte.

Der zunehmende Begehr nach Kalidünger, obwohl abhängig von den jeweiligen eigenen Einnahmen der Landwirthe, spricht sich am besten in den nachfolgenden Absatzzahlen der Fabriken von Vorster & Grüneberg aus, deren technische Leitung als Actiengesellschaft Staßfurter Chemische Fabrik von 1871 bis 1874 mir unterstand. Das Rechnungsjahr begann mit dem 1. Juli, so fällt immer die Herbstdüngerperiode des einen Jahres mit der Frühjahrsperiode des folgenden Jahres zusammen. Es betrug der Absatz, ohne das in großen

Mengen verkaufte, sogenannte Einstreusalz (calcinirten und gemahlenen Löserückstand):

1867/68	. . . .	365 250 kg
1868/69	. . . .	667 700 „
1869/70	. . . .	325 700 „
1870/71	. . . .	2 238 200 „
1871/72	. . . .	3 207 600 „
1872/73	. . . .	3 910 450 „
1873/74	circa . . .	5 300 000 „

Noch bedeutender mag der Vertrieb dieser Producte in der Frank'schen Fabrik gewesen sein, welche später an die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall überging. Kleinere Quantitäten wurden auch von anderen Fabriken, so von F. H. Lücke (jetzt der nämlichen Vereinigung zugehörig), von Fr. Müller in Leopoldshall und von N. F. Loefaß in Staßfurt verkauft, während sonstige Fabriken ihre Schlämme öfters auch in frischem oder calcinirtem Zustande an erstgenannte Firmen abgaben.

Als dann durch die wissenschaftlichen Versuche der Züchtung der Pflanzen in Nährlösungen dem Chlorkalium mehrfach sogar der Vorrang vor dem Kaliumsulfat zuerkannt werden mußte, nahm auch der Verbrauch hochgrädigen Chlorkaliums für Düngerzwecke bedeutend zu, was dem als Fertilizer bekannten Producte der Kaliwerke zu Westeregeln zu statten kam und mit dem Ablauf jenes Verkaufsmonopols (1876) begann der Consum des Kainits von Neuem zu steigen (S. 97), an dessen Vertrieb von 1877 an auch das Neustaßfurter Werk, von 1878 ab das königlich preußische und von 1883 an das Ascherslebener Werk sich betheiligten.

Durch die Zuertheilung einer beschränkten Menge Rohsalz, welche 1876 zuerst von den Fabrikanten versucht wurde, von 1879 ab aber auf Grund einer Convention der Salzwerke definitiv zu Stande kam (S. 110), lag es nunmehr im Interesse, selbst unter Aufwand geringer Mehrkosten die Abfallproducte auf das Beste zu erschöpfen und möglichst viel hochgrädiges Chlorkalium zu gewinnen. Dies trug zu einer weiteren Vermehrung des Kainitabsatzes bei und an Stelle des das Calciniren nicht mehr lohnenden Löserückstandes traten die sogenannten Abfallsalze.

Dem Kainit reihete sich, von dem Neustaßfurter Werk in den Handel gebracht, der im oberen Steinsalzlager linsenförmig auftretende Krugit an. Durch Entgegenkommen der Bergwerke wurde es den Fabriken auch ermöglicht, der Landwirthschaft die reine schwefelsaure Kalimagnesia, sowie ein höher- oder niedergrädiges Kaliumsulfat zu mäßigem Preise zugänglich zu machen, so daß also eine große Auswahl von Producten geboten wird, unter denen man je nach der Entfernung und dem besonderen Zweck für jeden Fall das am meisten entsprechende aussuchen kann.

Der Absatz an Chlorkalium für Düngerzwecke betrug nach der S. 103 angeführten Uebersicht 16,4 Proc. der gesammten Production, davon waren fast 7 Proc. Chlorkalium von 80 Proc. und höherem Reingehalt, der Rest aber blieb

unter diesem Gehalte. Hier und S. 104 findet sich auch die Angabe, in welchem Verhältniß sich der landwirthschaftliche Verbrauch des Chlorkaliums auf die einzelnen Länder und der des Kainits auf das Inland und Ausland vertheilt. Siehe hierzu noch den Nachtrag S. 438 und 491.

Zubereitung der Kalidüngemittel.

Bereits aus dem Vorhergesagten läßt sich erkennen, daß eine gesonderte Beschreibung der Herstellung der Kalidüngemittel unthunlich ist, da dieselben theils natürliche Bergproducte darstellen, theils nur Zwischenproducte für die Gewinnung des Chlorkaliums oder wie die schwefelsaure Kalimagnesia des Kaliumsulfats abgeben, so daß ihre Bereitung ein fast gänzliches Umfassen der Staßfurter Fabrikation und Verhältnisse nöthig machen würde.

Nur darin kommen die Producte sämmtlich überein, daß sie für die Anwendung in der Landwirthschaft in trockenen und pulverförmigen Zustand übergeführt werden müssen, was für die Bergproducte sich auf das Mahlen beschränkt, für die Producte der Fabriken hingegen ein vorheriges Trocknen oder Calciniren erfordert; in diesen Operationen besteht demnach das Wesentlichste der Düngesalzfabrikation.

Ein kurzer Ueberblick der Chlorkaliumfabrikation wurde S. 134 gegeben; S. 241 finden sich in Tabelle III. nebeneinandergestellt die Abfallproducte der Chlorkaliumfabrikation, wie dieselben in einer Kalidüngesalze producirenden Fabrik bei Verarbeitung des Rohsalzes in groben Stücken gewonnen wurden und in Tafel IV auf S. 242 sind auch die relativen Mengen derselben angegeben. Der Löserückstand, sowie das bei der Verdampfung der Laugen niedergeschlagene Bühnensalz (Näheres hierüber S. 159 und 198) dienten calcinirt und gemahlen als Einstreusalz in die Ställe, was bei der gegenwärtigen Erschöpfung derselben nicht mehr die Arbeit lohnt. Unter der Form von Endlauge (S. 202) wurde der größte Theil des im Rohsalz vorhanden gewesenen Chlormagnesiumgehaltes beseitigt. Von Abfallproducten blieb nur noch der vom Klären der Rohlösung erhaltene Schlamm übrig (S. 161 und 167), welcher etwa die Hälfte seines Kaliumgehaltes als Kaliummagnesiumsulfat, daneben aber, je nach seiner Gewinnung, entweder hervorragend Kieserit oder Chlornatrium enthält; nur in einzelnen Fällen wird auch noch das theilweise Kaliummagnesiumsulfat haltende Bühnensalz benutzt. Außer diesen Producten verwenden die vorgenannten sich specieller mit der Fabrikation von Düngesalz abgebenden Fabriken, zu welchen auch das Neustaßfurter Werk hinzutrat, noch mehrere Zwischenproducte der Chlorkaliumfabrikation, die sonst mit Vortheil umgelöst und auf hochgrädiges Chlorkalium verarbeitet werden. Dahin gehört das sogenannte Rinnen- oder Bassinsalz (S. 210) mit 50 bis 75 Proc. Chlorkalium, 40 bis 45 Proc. Chlornatrium und 5 bis 10 Proc. Magnesiumsalzen, weiter aber noch die Darrknorpeln (S. 215). Durch Mengen mit dem Klärschlamm in geeignetem

Verhältniß lassen sich die am meisten verlangten Düngesalze mit einem Gehalte von 16 bis 52 Proc. Chlorkalium, entsprechend 10 bis 33 Proc. Kali herstellen; für sich calcinirt ergeben jene Abfallproducte ein Chlorkalium von 50 bis 70 Proc. Reingehalt.

Bei gewünschtem höheren Gehalt an Magnesiumsulfat wurde früher öfters noch calcinirter Kieserit beigemengt, der zuweilen auch in reiner Form (S. 270) zum Düngen dient.

Weitere für die Verwerthung als Düngesalz früher öfters benutzte Producte waren das bei einer zweimaligen Verdampfung zunächst noch gewonnene geringgrädige Chlorkalium (S. 175), sowie die chlorkaliumhaltigen Salzabscheidungen, welche bei einem nochmaligen Absatz der Rohsalzlösung in Coolern oder beim Durchlaufen längerer Rinnen (S. 168 und 201) gewonnen wurden. Eine weitere Art der Herstellung von Düngesalz auf kaltem Wege, die bei Vorster & Grüneberg eine Zeit lang im Gange war, wurde S. 251 erwähnt.

Soweit diese Düngesalze nicht bereits im Laufe des Jahres abgesetzt werden konnten, lagerte man dieselben zum Versand fertig in trockenen Räumen für die Herbst- und Frühjahrdüngerperiode. Bei lebhafter Nachfrage sah man sich während dieser Epochen meist auch noch genöthigt, eine besondere Fabrikation zu Hülfe zu nehmen, indem man die in gewöhnlicher Weise hergestellte Rohsalzlösung ohne weitere Klärung oder sogar unter Umrühren in die Krystallisirgefäße ablaufen ließ. In diesen kam dann ein Chlorkalium mit hohem Gehalt an Kieserit und etwas erhöhtem Gehalt an Chlornatrium zum Absatze, welches nach dem Abtropfen direct calcinirt wurde. Die davon abgeheberte Mutterlauge blieb demnach hier allein für die eigentliche Chlorkaliumfabrikation übrig.

Die letztgenannten Bereitungsweisen sind gegenwärtig nicht mehr in Gebrauch, dagegen fabriciren die Alkaliwerke zu Westeregeln unter dem in Amerika mehr allgemein für Düngerproducte angewandten Namen Fertilizer ein hochgrädiges Chlorkalium mit 5 bis 12 Proc. Kieseritgehalt (S. 252 bis 254). Gewöhnliches Chlorkalium ist durch sämmtliche Fabriken ohne Unterschied und zwar von 70 Proc. Reingehalt ab gegenwärtig nur unter Vermittelung des Staßfurter Verkaufssyndicats (S. 112) zu erhalten.

In allen diesen Producten findet sich trotz eines oft hohen Gehaltes an Magnesiumsulfat das Kaliumsalz zumeist unter Form von Chlorkalium, da ja nur im beigemengten Klärschlamm oder Bühnensalze ein mehr oder weniger großer Antheil desselben als Kaliumsulfat oder dessen Doppelsalz mit Magnesiumsulfat vorhanden ist. Von den niedergrädigen Producten mit sehr hohem Gehalt an Magnesiumsulfat und von dem Vergleich mit dem Kainit ausgehend, war man in Staßfurt dahin gekommen, den Kaliumgehalt meist als Kaliumsulfat zu berechnen, sobald nur die vorhandene Menge des Magnesiumsulfats zur Umsetzung des Chlorkaliums genügend war. Bei der früher geringeren Erschöpfung der Abfallproducte und den vorher angegebenen besonderen Bereitungsweisen war dies meist auch für die Producte mit höherem Kaliumgehalt der Fall und bei einzelnen Fabriken, wie der von Leisler & Townsend, hatten sich ganz bedeutende Mengen Schlämme mit theilweise sehr hohem Kaliumgehalt angesammelt, welche von der Frank'schen Düngerfabrik und der Staßfurter Chemischen Fabrik

abgefahren und auf hochgrädige Düngesalze verarbeitet wurden. Bei der gegenwärtig viel besseren Erschöpfung der Producte, zu welcher die beschränkte Quantität zuertheilter Rohsalze die Fabriken gezwungen hat und bei dem höheren Preise des Kieserits, der einen besonderen Zusatz desselben auch nicht mehr zuläßt, war es zeitgemäß, daß man die alten Bezeichnungen fallen ließ, da besonders die Producte mit hohem Kaliumgehalt dem Namen „rohe schwefelsaure Kalimagnesia" nicht mehr entsprachen. Die Anregung hierzu gab zuerst A. Rümpler (Die käuflichen Düngestoffe, ihre Zusammensetzung, Gewinnung und Anwendung, 2. Aufl., Berlin 1879) und Märcker unterstützte denselben auf das kräftigste.

Uebrigens ist auch für den Kainit ein Beweis nicht geliefert, ob der Kaliumgehalt wirklich als Kaliumsulfat oder als Chlorkalium darin vorhanden ist, da Alkohol demselben Chlormagnesium nicht zu entziehen vermag, wie dies beim Carnallit der Fall ist. In Berührung mit Wasser giebt der Kainit dann allerdings das gesammte, aus der Umsetzung des Chlorkaliums mit dem Magnesiumsulfat stammende Chlormagnesium sofort ab, für seine Anwendung als Düngesalz dürfte dies aber eher als Nachtheil gegenüber den künstlichen Düngerproducten erscheinen, denn hier wird bei genügendem Gehalt an Magnesiumsulfat und hinreichend hohem Erhitzen ebenfalls das Doppelsulfat des Kaliums und Magnesiums gebildet, das als Gegenproduct entstehende Chlormagnesium aber theilweise zerstört worden sein. Bei ungenügendem Erhitzen war dagegen wohl noch ein Theil des Magnesiumsulfats als Kieserit vorhanden, so daß nun die Umsetzung mit dem Chlorkalium erst allmälig erfolgen und das resultirende Chlormagnesium nach und nach absickern konnte.

Das Bestreben, in den Düngesalzen den Kaliumgehalt als Kaliumsulfat anzugeben, entsprang vielleicht in noch höherem Grade dem Wunsche, denselben hoch erscheinen zu lassen, da 100 Thle. Chlorkalium gleich 116,8 Thln. Kaliumsulfat sind, während 100 Thle. Kaliumsulfat nur 85,6 Thln. Chlorkalium entsprechen; heutzutage war dies aber um so weniger am Platze, da sämmtliche Kalidünger producirenden Fabriken unter Beseitigung des Chlormagnesiums aus dem Kainit gereinigte schwefelsaure Kalimagnesia gewinnen und der Absatz dieses Productes ihnen mehr am Herzen liegen muß, als der des Chlorkaliums, für welches sie das Rohmaterial von der Convention nur in beschränktem Maße zugetheilt erhalten. Ueber die Fabrikation der schwefelsauren Kalimagnesia und des wiederum aus dieser gewonnenen Kaliumsulfats siehe S. 354 ff., über die Zusammensetzung der Producte siehe S. 367 u. 373. Die Consolidirten Alkaliwerke Westeregeln fabriciren zur Zeit Kaliumsulfat von 97 Proc.

Auch das aus Chlorkalium mittelst Schwefelsäure hergestellte Kaliumsulfat (seine Bereitung siehe S. 377 ff.) ist als Düngesalz verwendbar, da sein meist ja nur geringer Ueberschuß freier Schwefelsäure oder Salzsäure im feuchten Boden sehr rasch durch Kalk gesättigt wird; nur bei besonderer Trockenheit könnte dieselbe etwa in Berührung mit jungen Keimpflänzchen nachtheilig einwirken, was unter diesen Bedingungen aber auch bei stark sauren Superphosphaten der Fall sein wird. Saure Reaction und das Fehlen oder ein geringerer Gehalt an Magnesiumsalzen charakterisirt dieses Product gegenüber dem durch Umsetzung mit Magnesiumsulfat gewonnenen.

Calciniren der Düngerproducte. Die meisten der vorerwähnten Producte halten bei ihrer feinkrystallinischen Beschaffenheit mehr oder weniger Wasser oder Lauge zurück, so daß sie beim directen Mahlen in eine schmierige Masse übergehen würden; es ist daher nöthig, dieselben vorher ihres Wassergehaltes zum größeren Theil zu berauben, was hier ausschließlich in Calciniröfen geschieht. Siehe die Fig. 69 und 70 (S. 212) und die hierzu gehörige Treppenrostfeuerung Fig. 42 und 43 (S. 180/81).

Wie dort gesagt ist, wird das zu calcinirende Material immer erst eingetragen, wenn der Ofen bereits rothglühend ist, in demselben je nach seiner Beschaffenheit in 12 bis 20 cm tiefer Schicht gleichmäßig auf der Sohle des Calcinirraumes ausgebreitet und mittelst der S. 213 gezeichneten Werkzeuge durch öfteres Wenden und Vertheilen so lange erhitzt, bis es keine Dämpfe mehr entläßt.

Um eine genügend hohe Temperatur zu erreichen, giebt man diesen Oefen oft eine etwas größere Rostfläche, oder man verwendet ein Gemenge von Stein- und Braunkohlen zum Heizen derselben; für die bessere Ausnutzung dieser Hitze erhalten die Oefen meist auch eine etwas größere Länge und drei Arbeitsthüren an Stelle von zwei. In Neustaßfurt haben die Düngesalzöfen mit der Feuerung eine Länge von 16 m; da das Niveau dort günstig war, geschieht das Eintragen der Schlämme und der schwefelsauren Kalimagnesia durch das Gewölbe hindurch, indem über je zwei der Länge nach an einander gelehnten Oefen Schienen für kleine Förderwagen hinlaufen. Das Gewölbe wird hierdurch gekühlt, die Substanzen werden etwas vorgewärmt und lassen sich mit Leichtigkeit durch drei auf die Länge des Ofens vertheilte, für gewöhnlich durch Gußdeckel verschlossene Gußeinsätze einwerfen. Als besonderen Vortheil brauchen hierbei die Arbeitsthüren nicht so lange geöffnet zu werden und der Platz vor dem Ofen bleibt immer für die Arbeit und das Herausziehen der fertigen Producte frei.

Nahe dem Feuerherde gelangt die Masse, der höheren Temperatur halber, häufig schon zum Schmelzen, so daß man hier öfters fertiges Salz herausziehen und durch Nachschub von hinten her ersetzen kann. Die mehr schlammigen Producte backen hierbei zu größeren, lockeren Schollen und Stücken zusammen, welche günstige Bedingungen für die Zersetzung vorhandenen oder durch gegenseitige Umsetzung von Chlorkalium und Magnesiumsulfat entstehenden Chlormagnesiums bieten, indem aus ihrem Inneren immer noch Wasserdämpfe entweichen, während an der Oberfläche bereits diese Reaction vor sich geht und Salzsäure gebildet wird, welche entweicht neben Magnesia, die unlöslich hinterbleibt. Wie S. 373/74 gesagt wurde, geht diese Umsetzung jedoch nur in stärkerem Maße vor sich, wenn bei genügend hohem Hitzgrade der Masse dennoch die poröse Beschaffenheit bewahrt bleibt, so daß unter gewöhnlichen Verhältnissen doch der größere Theil des Kaliumgehaltes noch als Chlorkalium vorhanden ist. Die Dauer einer Operation hängt von dem Wassergehalte und der mehr oder weniger zähen Beschaffenheit des Productes ab; meist genügen drei bis fünf Stunden zum Trocknen einer Füllung, so daß ein Calcinirofen bei 10 bis 16 m Länge innerhalb 24 Stunden 7500 bis 15 000 kg trockenes Salz zu liefern vermag.

Das Mahlen der Düngesalze geschieht für die Bergproducte zunächst durch **Vormühlen**, meist sogenannte Salzmühlen, weiter aber durch französische Mahlsteine. Ueber die Salzmühlen (Kaffeemühlen) wurde S. 137/38 (Fig. 24 und 25) schon das Nöthige gesagt.

Die horizontalen, mit einem Gehäuse überdeckten **Mühlsteine** werden aus einem feinporösen, wohl durch Verkieselung von Süßwasserkalk entstandenen grauen Gestein des Pariser Tertiärbeckens in La Ferté sous Jouarre, Departement Seine et Marne (Fabrikanten **Bouchon & Gueuvin** und **G. Roger**) hergestellt. Der obere, der sogenannte Läufer, sitzt durch ein vertieft eingelassenes Kreuzstück (die Haue) einer verticalen Welle (dem Mühleisen) auf, die durch das Centrum des festliegenden Bodensteins tretend, ihn herumführt. Das Eintragen geschieht durch die ausgehöhlte Mitte des Läufers; ein strahlenförmiges System an der Peripherie flach auslaufender Furchen dient zum Fassen des Materials, welches regulirt durch die verstellbare Annäherung des Läufers, in beliebiger Feinheit zwischen beiden Steinen am Rande austritt und von einer Schurre aufgenommen wird. Ein darüber angebrachter Krahn ermöglicht das bequeme Abheben und Umkehren (Schwenken) des Läufers, behufs des von Zeit zu Zeit nöthigen Schärfens der Steine, welches in einem Rauhhalten der Oberfläche durch besondere Hämmer (Spitzpicke, Breitpicke und Kraushammer) besteht.

Nach **Precht** (Die Salzindustrie von Staßfurt und Umgegend, Staßfurt 1885) sind in den Salzbergwerken von Staßfurt, Leopoldshall, Neustaßfurt und Aschersleben 1885 43 Vormühlen und 52 Paar Mahlsteine in Thätigkeit, die im Tage 1,7 Mill. Kilogr. Mahlgut liefern können.

Neustaßfurt benutzt für den Kainit vier **Vapart'sche Schleudermühlen**, auch Desintegratoren oder Universalmühlen genannt. Hier wird die Zerkleinerung des Materials durch heftiges Anschlagen gegen Stahlstäbe vermittelt, welche an der Peripherie kreisförmiger Scheiben befestigt sind. Bei dem System **Vapart** sitzen einer sehr lebhaft rotirenden Spindel drei derartige Scheiben von verschiedenem Durchmesser fest auf und von der offenen Seite her schieben sich, durch eine zweite Spindel mit entgegengesetzter Rotation getragen, zwei weitere kreisförmige Systeme von Stahlbolzen zwischen jene hinein. Durch die Centrifugalkraft vermittelt, muß das in den engsten dieser Behälter eingetragene Material die darüber weggreifenden weiteren durchschreiten und wird hierbei, mag es hart sein wie Quarz oder weich wie Weizenkörner, in feine Theilchen zersplittert. Ein Düngerfabrikant in Middlesborough (England) verwandte auch einen aus Holz construirten Desintegrator mit Vortheil zur Herstellung von Düngermischungen.

Für die meist in Klumpen und Schollen zusammengebackenen Producte der Staßfurter Fabriken sind diese Mühlen nicht zu empfehlen, weil hier öfters Eisentheile wie Schrauben und dergleichen eingeschlossen sind, die ein Zerschlagen der bei ihrer Härte spröden Stahlstäbe veranlassen können.

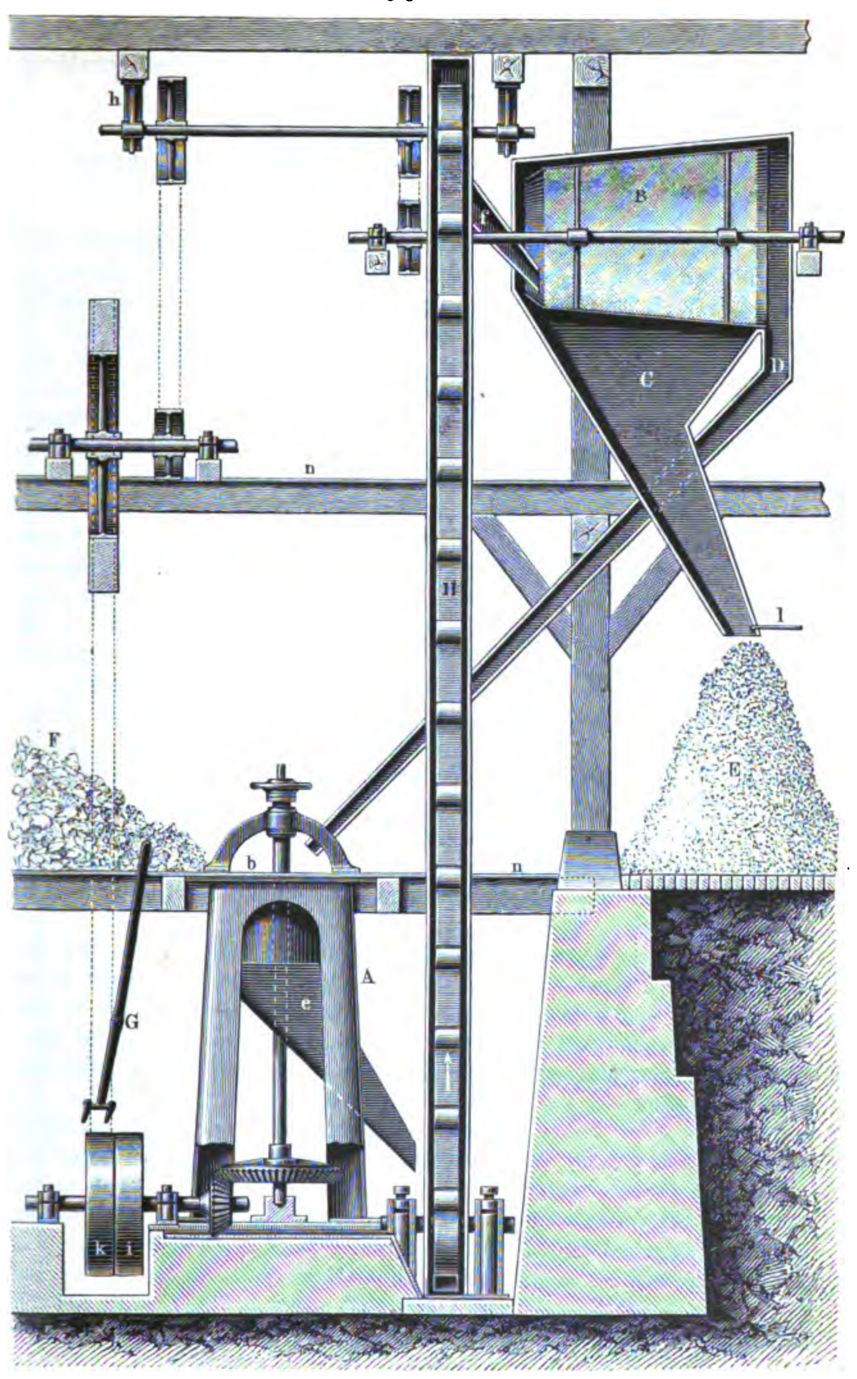
Die in Staßfurt fast ausschließlich benutzten Salzmühlen, mit den der größeren Feinheit halber hier immer nöthigen Mahlkränzen versehen, werfen bei geeigneter Neigung des Mahlrumpfes derartige Theile, ebenso auch harte Quarzstücke wieder nach oben aus, letztere nach vorheriger eiförmiger Zurundung.

Fig. 127 zeigt im Maßstabe von 2 cm = 1 m eine Mühleinrichtung, die ich in der Staßfurter Chemischen Fabrik in einem gegebenen zweietagigen Raume mit Souterrain anlegte. *A* ist eine Gruson'sche Hartguß-Kaffeemühle, in deren Rumpf bei *b* das calcinirte Product *F* eingetragen wird. Die Stellgabel *G* setzt die Mühle durch Uebertragen des Riemens von der losen Riemenscheibe *k* auf die fixe *i* in Gang; das Mahlgut wird durch die Schurre *e* dem Elevator zugeleitet, dessen eisenblecherne, dem Riemen *H* angekettete Becher es durch die Schurre *f* dem Cylindersiebe *B* zuführen, welches durch Naben und Speichen der Welle *g* aufsitzt. Von dem Siebe empfängt der Sammelkasten *C* mit Schieber *l* das mehlartige Product *E*, während die Knorpeln durch die Schurre *D* wiederum zur Mühle zurückgelangen. Sämmtliche Theile stehen mit einander in Verbindung und werden mechanisch durch dieselbe Betriebskraft in Gang gesetzt. Die Maschinenfabrik hatte für den Mühlstein 60 Touren per Minute vorgesehen; als ich unbefriedigt von der Leistung durch Holzauflage auf die obere Transmissionsscheibe und rascheren Gang der Dampfmaschine demselben die doppelte Tourenzahl machen ließ, producirte die Mühle sofort das doppelte Quantum Mahlgut (15 000 kg in 12 Stunden) und dieses selbst hatte auch an Feinheit der Art gewonnen, daß man statt der vorher nöthigen Nr. 9 des Eisendrahtgewebes für das Sieb nun die gröbere Nr. 7 verwenden konnte. Sollen die Knorpeln für sich gemahlen werden, so bedient man sich besser eines Kollerganges oder eines Walzwerkes, weil die Kaffeemühle bei der runden Form derselben nicht gut greift. Zeichnungen dieser Mühlen finden sich in Paul Wagner's Lehrbuch der Düngerfabrikation, wo auch die für weichere Stoffe, wie Knochen, gebräuchlichen geriffelten Walzen, sowie die Stampfwerke dargestellt sind.

Für härtere Stoffe, wie quarzhaltige Phosphorite und Thomasschlacken, empfiehlt sich neben den Walzwerken die Mörsermühle von Fidèle Motte, Dampremy (Dingl. pol. J. **227**, 57); Quarz kann auch durch Abschrecken in kaltem Wasser nach vorherigem Erhitzen zum Glühen aufgelockert werden; Schwerspath zerspringt durch Einschluß von Knisterwasser meist schon beim Eintragen in einen rothglühenden Ofen in die feinsten Theilchen.

Das Aufmischen zu dem bestimmten Gehalte wird für die gewöhnlichen Düngersorten, um besondere Kosten zu vermeiden, gleich beim Mahlen und Sieben vorgenommen, indem die ihrem Gehalte nach bekannten Einzelstoffe in passendem Verhältnisse neben einander in die Mühle eingetragen werden, wobei die nahezu immer gleiche Quantität aus dem niedergrädigen Producte hervorgehender Knorpeln mit in Rechnung gezogen werden kann. Für seltener verlangte Mischungen werden die einzelnen gemahlenen Producte in gleichmäßigen Schichten regelmäßig über einander ausgebreitet und dann unter senkrechtem Abstechen mittelst der Schaufel ein neuer Haufen hergestellt, der nach nochmaligem gleichen Umschaufeln als genügend gemengt anzusehen ist. Wie bei der Schleudermühle erwähnt, hat man wohl auch mechanisch betriebene Mischapparate, neben denen man das Uebereinanderschichten der einzelnen Producte ausführt und in welche dann das senkrecht abgestochene Product eingeworfen wird; in gleicher Weise kann man dasselbe ebenfalls mehrmals durch die Mühle und das Sieb passiren lassen, wenn diese gerade frei sind.

Fig. 127.



Bei einigermaßen flottem Betriebe wird man, einen vorherigen Gehalt von etwa 25 Proc. Wasser vorausgesetzt, für 100 kg calcinirter und gemahlener Schlämme oder Rückstände rechnen können:

Für das Calciniren 0,1 bis 0,2 hl Braunkohlen à 31 Pf.
„ „ Mahlen u. Sieben 0,20 bis 0,40 hl Braunkohlen à 31 Pf.
„ Löhne 15 bis 30 Pf.

Je ausgedehnter und regelmäßiger der Betrieb ist, um so günstiger stellt sich dieses Verhältniß, da alsdann auch am ehesten unnöthige Kosten durch doppelte Transporte u. s. w. sich vermeiden lassen; namentlich wenn die Einrichtung der Art getroffen ist, daß der Calcinirofen nicht weit von der Mühle und die Vorrathsräume und Packräume wieder dicht neben dieser sich finden. Vor dem Packraume muß der Schienenstrang zum Verladen hinlaufen, da in den eigentlichen Düngerperioden, zwischen Februar und April, sowie zwischen September und November, oft ganz bedeutende Quantitäten der Waare pro Tag zum Versand gelangen. Dieser geschieht nur selten lose im bedeckten Waggon, sondern fast immer in 100 kg fassenden Jutesäcken (S. 219). Die für Chlorkalium benutzte Qualität derselben zu 35 Pf. das Stück ist nur auf einmaligen Transport berechnet, auch kann dabei noch ein Durchmühlen des Productes vorkommen. Besser am Platze ist daher eine dichtere Qualität zu 40 bis 50 Pf., welche mehrmals dienen kann; für weitere Transporte mit öfterem Umladen werden auf Wunsch auch Säcke geringeren Inhaltes oder bis zu 80 Pf. per Stück angewandt.

Nebenstehend findet sich eine Tabelle über die mittlere Zusammensetzung der gebräuchlichsten Düngesalze. Nach der Benennung folgt hier zunächst der Gehalt an Kaliumsalz als Kali berechnet, dann die näheren Einzelbestandtheile und der Preis der Producte per 100 kg. Da diese Preise wechseln und in Folge gepflogener Vereinbarungsbestrebungen vielleicht jetzt schon theilweise wieder andere sind, ist in der nächsten Colonne der Factor zur Erhebung des vorgenannten Kaligehaltes auf 100 angegeben, mittelst dessen man immer leicht einen Vergleich der verschiedenen Preise unter einander ausführen kann, wie dies in der letzten Colonne geschehen ist.

Als Anhang der Bergproducte 1 bis 6 ist auch das Düngesalz des Erfurter Steinsalzbergwerkes mit aufgeführt (7), um einem häufigen Irrthume zu begegnen, als ob auch dieses Kali enthielte, während sein Werth lediglich in dem Gehalte an Steinsalz und Gyps (hier Anhydrit, der im Boden in Gyps übergeht) beruht, dem sich bei ähnlichen Producten zahlreicher Salinen meist noch etwas Magnesiumsalze zugesellen. Der am meisten bezogene Kainit (S. 91) wird nur mit einem Gehalt von 23 Proc. Kaliumsulfat garantirt, entsprechend 12,4 Proc. Kali (Factor 8,07); vom Neustaßfurter Werk wird auch solcher mit 2,5 Proc. Torfstaub gemengt zu einem 8 Pf. per 100 kg höheren Preise in den Handel gebracht. Das nämliche Werk liefert auch den Krugit mit Garantie von 17 Proc. Gehalt an Kaliumsulfat, gleich 9,2 Proc. Kali (Factor 10,9). Der Polyhalit aus dem oberen Steinsalzlager ist in Neustaßfurt nur hier und da, das Hartsalz im Leopoldshaller Salzwerk auch nicht immer zu haben. Für das Abfallsalz (6) wird ein Gehalt an Kali überhaupt nicht garantirt (S. 90 und 92).

	Gehalt der Düngesalze nach Procenten									Preis pro 100 kg Mk.	Factor für 100 Kali	100 kg Kali kosten Mk.
	Kali	Kaliumsulfat	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlormagnesium	Magnesiumsulfat	Calciumsulfat	Unlösliches	Wasser			
1. Carnallit	9,9	—	15,7	21,5	21,3	13,0	0,3 $CaCl_2$	2,0	26,2	0,96	10,1	9,70
2. Kainit	12,7	23,5	—	31,4	13,0	16,2	1,2	0,7	14,0	1,62	7,9	12,80
3. Krugit	9,46	17,5	—	9,5	2,8	10,4	36,0	14,0	9,8	1,40	10,6	14,84
4. Polyhalit	13,0	24,0	—	15,9	—	16,5	38,3	0,3	5,0	—	7,7	—
5. Hartsalz	13,3	—	21,1	32,5	—	35,1	6,0	—	5,3	—	7,5	—
6. Kieserit oder Abfallsalz	3,7	—	5,9	34,3	7,5	35,8	1,4	1,6	13,5	0,86	27,0	23,22
7. Erfurter Düngesalz	—	—	—	23,5	—	—	71,7	1,5	3,3	—	—	—
8. Calcinirter Kainit	14,3	26,4	—	34,0	11,2	17,6	1,0	2,1	7,7	—	—	—
9. Kalidünger	8,5	7,9	6,7	6,8	12,0	45,8	5,7	8,0	7,0	1,30	11,8	15,34
10. Wiesendünger I.	10,3	5,0	12,0	35,0	13,7	29,5	3,5	5,3	6,0	2,40	9,7	23,38
11. Kali und Magnesiadünger	15,2	6,2	18,9	15,0	9,4	34,1	4,7	6,0	5,7	2,50	6,58	16,45
12. Concentrirter Kalidünger	25,7	2,0	39,0	30,6	4,3	15,7	2,9	2,3	3,2	7,40	3,89	28,79
13. Chlorkalium Min. 50	33,2	—	51,0	39,4	1,5	4,5	1,6	0,2	1,8	8,80	3,1	27,28
14. Gereinigte Kalimagnesia	27,0	50,0	—	3,0	—	34,0	5,0	2,5	5,5	{8,60 {9,50	3,7	{31,82 {35,15
15. Schwefelsaures Kali II.	37,9	70,0	—	12,5	—	15,0	0,5	—	2,0	17,0	2,64	44,88

doch sind die Werke gezwungen, auf eine hinreichende Proportion von Kieserit oder Carnallit zu sehen, da der Steinsalzgehalt 35 Proc. nicht überschreiten darf.

Früher wurde von den Düngerfabriken auch natürlicher Kainit calcinirt und gemahlen (8), da hierbei aber zumeist doch nur $1/5$ des Chlormagnesiums zerstört wurde, zog man später vor, Kunstproducte von ähnlicher Zusammensetzung zu substituiren, die ja ohnedies calcinirt werden mußten; statt künstlichen Kainit nannte man diese Producte auch wohl präparirten Kainit, was allerdings leicht zum Glauben veranlassen konnte, als ob hier das calcinirte Naturproduct vorliege. Bei der Anwesenheit fertig gebildeten Kaliumsulfats und dem das restirende Chlorkalium meist weit überragenden Gehalt an Magnesiumsulfat bezeichnete man die niedergrädigen Düngesalze (9 und 10) als rohes schwefelsaures Kali, auch Kalidünger I. und die Producte von 15 bis 18 Proc. Gehalt an Kali (11) als rohe schwefelsaure Kalimagnesia oder schwefelsauren Kalimagnesiadünger. Gegenwärtig hat man dieselben nach ihrem vorwiegenden Gebrauch Wiesendünger, auch Kali und Magnesiadünger oder Kalidünger kurzweg benannt unter Hinzufügung des garantirten Gehaltes an Kali, welcher ausschlaggebend für den Preis ist.

9 und 11 sind Producte des Neustaßfurter Werkes, in denen ein Minimalgehalt von 8,1 und 15,1 Proc. Kali (Factoren 12,34 und 6,62) garantirt wird; bei 10 wird ein Gehalt von 9 bis 12 Proc. Kali garantirt und zwar wird dieses auf Wunsch entweder mit hohem oder niedrigem Kochsalzgehalt geliefert.

In dem sogenannten concentrirten Kalidünger (12) war früher meist ein höherer Gehalt an Magnesiumsulfat und die Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall, welche darin einen Minimalgehalt von 25 Proc. Kali (Factor 4) garantiren, geben denselben auch jetzt noch als zu gleichen Theilen aus Kaliumsulfat und Chlorkalium bestehend an. Unter 13 folgt dann das Muster eines 50grädigen Chlorkaliums, früher zuweilen auch dreifach concentrirtes Kalisalz genannt; bei dem noch höhergrädigen Chlorkalium geht mit der Zunahme an Chlorkalium eine Abnahme des Chlornatriums Hand in Hand. Bei dem als Fertilizer bezeichneten hochgrädigen Chlorkalium der Consolidirten Alkaliwerke zu Westeregeln ist der Kochsalzgehalt meist gering, wird dagegen durch einen zwischen 5 und 12 Proc. schwankenden Gehalt an Kieserit vertreten. In der gereinigten schwefelsauren Kalimagnesia (14) wird ein zwischen 48 und 52 Proc. liegender Gehalt an Kaliumsulfat, entsprechend 25,96 bis 28,12 Proc. Kali, garantirt, als Maximalchlorgehalt wird meist 2 Proc., entsprechend 3,3 Proc. Kochsalz angegeben, doch beträgt derselbe oft nur 1 Proc., kommt hier und da aber auch auf 3 Proc. herauf.

Das schwefelsaure Kali mit 70 Proc. Reingehalt (15) wurde früher als Zwischenproduct der Schoenitfabrikation (S. 358) von den Vereinigten Chemischen Fabriken zu Leopoldshall gewonnen; gegenwärtig verarbeiten sie dasselbe wohl auf reines Kaliumsulfat, da auf dem neuen Preiscourant nur noch solches mit 97 Proc. Reingehalt und einem $1/2$ Proc. nicht übersteigenden Chlorgehalt angeführt wird. Für diese hochgrädigen Producte ist zu bemerken, daß in Deutschland das Chlorkalium gewöhnlich auf der Basis von 80 und das Kaliumsulfat von 90 Proc. Reingehalt berechnet wird (S. 220 und 405); da 100 Thle.

Chlorkalium gleich 63,17 und 100 Thle. Kaliumsulfat gleich 54,08 Thle. Kali sind, so würden 80 Thle. Chlorkalium 50,54 und 90 Thle. Kaliumsulfat 48,67 Thln. Kali entsprechen. Um anschließend an die obige Tabelle zu zeigen, wie viel höher sich in diesen Producten 100 kg Kali stellen, möge hier noch eine Uebersicht einiger derselben folgen:

	Chlorkalium	entspricht Kali	Factor	Preis per 100 kg	100 kg Kali kosten
Minimum	50 Proc.	= 31,5 Proc.	3,17	8,80 Mk.	27,90 Mk.
"	60 "	= 37,9 "	2,64	10,60 "	27,98 "
"	70 "	= 44,2 "	2,26	12,40 "	28,02 "
"	75 "	= 47,37 "	2,10	13,00 "	27,30 "
"	80 "	= 50,5 "	1,98	13,90 "	27,52 "
Gerein. Kalimagnesia enthält Kaliumsulfat					
"	48 Proc.	= 25,96 "	3,85	9,00 "	34,65 "
Schwefelsaures Kali					
"	97 Proc.	= 52,45 "	1,9	22,50 "	42,75 "

Am billigsten stellt sich vom hochgrädigen Chlorkalium das Product von circa 75 Proc. Reingehalt, welches als Darrknorpeln beim Trocknen des Chlorkaliums abfällt und nur gemahlen zu werden braucht; dasselbe ist jedoch nur in beschränkten Quantitäten zu haben. Das Syndicat der Chlorkaliumfabriken liefert Chlorkalium von 75 und 80 Proc. Reingehalt zum nämlichen Preise, wobei die Berechnung des vorhandenen Chlorkaliums auf Basis von 80 Proc. geschieht, es ist dies jedoch Handelswaare, welche wohl gesiebt, aber nicht gemahlen ist; der feinpulverige Fertilizer wird trotz des werthvollen Kieseritgehaltes meist noch etwas billiger abgegeben, als das Chlorkalium in Qualität der Handelswaare.

Die beigefügten Factoren können auch zum Vergleich der im umgekehrten Verhältniß stehenden Fracht dienen. Nach dem früher gültigen Tarif zahlte Einzelgut die 2- bis $2^1/_2$ fache Fracht einer vollen einfachen Lowry von 5000 kg, letztere stellte sich aber, je nach den einzelnen Bahnen, wieder um $^1/_6$ bis die Hälfte höher als die Fracht per Doppellowry von 10 000 kg Inhalt. Die Staatsbahn gewährt eine Preisermäßigung nur für die Doppellowry, welche ihr selbst weniger Tara und sonstige Kosten verursacht; um so wichtiger ist es geworden, daß sich für den Bezug der Düngemittel immer eine Anzahl Besteller vereinigen, um volle 10 000 kg beziehen zu können. Häufig werden hierzu auch die Firmen, bei denen bestellt wird, das Verkaufssyndicat (Director Eichler) oder dortige Agenten (H. Fiedler und G. Fiedler) behülflich sein, indem sie Sendungen für nahe bei einander liegende Orte vereinigen; auch das Zusammenladen der Düngesalze mit Viehsalz ist gestattet.

Für die Analyse der Düngesalze, welche zumeist nur den Gehalt an Kali, zuweilen aber auch den Gehalt an Magnesiumsulfat, Chlormagnesium oder wie bei der gereinigten schwefelsauren Kalimagnesia den gesammten Chlorgehalt betrifft, gilt das S. 227 ff. Gesagte.

Michels ließ 5 g Düngesalz mit 300 ccm Wasser in einem 500 ccm fassenden Ballon kochen und Chlorbariumlösung in gerade hinreichender Quanti-

tät nach und nach zugeben. Das Ende der Fällung erkannte man daran, daß die entweichenden Dampfblasen sich mit einem weißen Niederschlage umhüllen und so der Oberfläche ein schaumiges Ansehen geben. Das Auffüllen zum Volumen von 500 ccm geschah ohne Berücksichtigung des Niederschlages, was sich durch eine geringe Menge von diesem zurückgehaltenes Kali ungefähr ausglich.

Genauer ist die Fällung der Lösung in mit Salzsäure angesäuertem Zustande unter den S. 229 angegebenen Cautelen. Da das aus der Umsetzung vorhandenen Magnesiumsulfats entstehende Chlormagnesium bei bedeutendem Ueberwiegen, wie es in kaliarmen Düngesalzen statt hat, eine Fälschung des Resultats herbeiführen kann, ist es noch besser, 4 bis 5 g für die Bestimmung des Kalis direct abzuwägen, mit 200 ccm Wasser zum Kochen zu bringen und unter weiterem vorsichtigem Erhitzen eine Lösung von Aetzbaryt zuzugeben, bis keine Fällung mehr erfolgt. Durch Einblasen mittelst eines Röhrchens fällt die kohlensäurehaltige Luft vom Ausathmen aus der heißen Flüssigkeit den Ueberschuß des Baryts und der Niederschlag wird dann sofort durch ein Filter in passender Größe getrennt und mittelst kleiner successiver Mengen kochenden Wassers nachgewaschen, bis ein Tropfen Silberlösung das ablaufende Filtrat nicht mehr trübt. Dieses kann dann entweder direct oder nach vorherigem Verdampfen zu einem bestimmten Volumen aufgefüllt werden. Für die Fällung des Kaliums durch Platinchlorid ist noch zu bemerken, daß man zu diesem Versuche ein Quantum der Lösung zu verwenden hat, welches bei einem Gehalte des Salzes von nur 10 Proc. Kali oder darunter 2 g, bei 40 Proc. Kali aber 1/2 g der ursprünglichen Substanz entspricht und für die dazwischen liegenden Gehalte dem Verhältniß jener Mengen angepaßt werden kann.

Die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in sonstigen Düngerproducten findet sich in Paul Wagner's Lehrbuch der Düngerfabrikation 1877 zusammengestellt; in der Chem. Ztg. **10**, 1, 19 und 37 sucht derselbe auch die in der letzten Zeit mannigfach aus einander gehenden Methoden zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure auf eine praktische Basis zurückzuführen. Um die Verwendung der Molybdänsäure hierbei zu vermeiden, dürfte sich Laubheimer's Verfahrungsweise (Chem. Ztg. **9**, 1870) empfehlen. Siehe auch Chem. Ztg. **10**, 341 und Chem. Repert. **10**, 69.

Ernährung und Wachsthum der Culturpflanzen.

Die Culturpflanze ist ein Organismus aus verschiedenartigen und verschiedenen Functionen dienenden Zellen, deren Stoffaufnahme oder Stoffaustausch lediglich durch Diffusion der Zellmembran vor sich geht. Nur die erste Ernährung des Keimpflänzchens findet auf Kosten der im Samen aufgespeicherten, bereits assimilirten Reservenahrung statt, mit dem Auftreten des Chlorophylls (Pflanzengrün) in den Geweben ist es weiterhin lediglich das Sonnenlicht, unter dessen Einfluß der Aufnahme allein fähige Stoffe, Wasser, Kohlensäure, sowie

gelöste Mineralsubstanzen und zwar ausschließlich in den Chlorophyll haltenden Zellen zu organischer Substanz combinirt (assimilirt) werden. Die Kohlensäure muß bei diesem Desoxydationsvorgange, um in Kohlehydrate (Stärke) überzugehen, mindestens die Hälfte ihres Sauerstoffes abgeben; daß die Pflanzen im Sonnenlichte solchen aushauchen, fand bereits Priestley, der Entdecker des Sauerstoffs. Sennebier zeigte, daß Kohlensäure hierbei in Mitwirkung trete und de Saussure wies 1804 das gleichzeitige Entstehen organischen Stoffes mittelst der Waage nach. Noch vor Sennebier hatte der Holländer Houß entdeckt, daß nur die grünen Pflanzentheile Sauerstoff ausathmen und auch diese nur im Tageslicht, daß sie im Dunkeln dagegen Kohlensäure abgeben. Letztere Erscheinung rührt von einer weiteren Thätigkeit der Pflanzenzellen her, die auch den chlorophyllfreien zukommt, wobei unter Aufnahme freien Sauerstoffes und reger Betheiligung der Mineralbestandtheile durch eine oxydirende Umwandlung (Stoffwechsel) aus dem von der Chlorophyllzelle producirten organischen Stoff alle die mannigfachen Substanzen wie Zellstoff, Proteïnkörper, Zucker, Fette, Pflanzensäuren, Alkaloide, Bitterstoffe, ätherische Oele, Harze, Gummi, Schleim u. s. w. entstehen, welche wir als Bestandtheile der Pflanzen kennen und die theils zu ihrem Wachsthum und Aufbau dienen, theils als Reservestoffe in den dauernden Organen, in dem Holz, in den Samen, Knollen u. s. w. abgelagert werden.

Da der Transport des Stoffes nach oft entlegenen Theilen lediglich unter Wirkung der Endosmose und im flüssigen Zustande vor sich geht, wird die Neubildung und Neuaufnahme desselben durch die Intensität des Verbrauchs oder der Abscheidung aus der Lösung regulirt. Das parenchymatische Gewebe der Rinde und des Markes scheint hierbei besonders dem Transport der Kohlehydrate zu dienen; es reagirt stets sauer und hinterläßt eine kalireiche Asche. Das röhrenförmig langzellige Gewebe der Gefäßbündel (der Weichbast) giebt dagegen das Leitungsgewebe für die eiweißartigen und schleimigen Stoffe ab, denen bei ihrer geringen osmotischen Fähigkeit die sieb- oder gitterförmige Durchlöcherung der Querwände zu statten kommt. Bei immer alkalischer Reaction tritt im Inhalte dieser Zellen namentlich die Phosphorsäure in stärkerem Grade auf. Für die Nitrate wiesen Arnaud und Padé (Repert. de Pharm. 12, 329) nach, daß ihre Menge von der Achse nach der Peripherie hin zunimmt; hierzu hatten sie Pflanzenschnitte mit einer schwach durch Salzsäure angesäuerten Lösung des Cinchonaminchlorhydrats (1:250) betupft, welches mit Salpetersäure schwer lösliches, gut krystallisirendes salpetersaures Cinchonamin abscheidet.

Wie durch die Assimilation und das Wachsthum theils in Folge osmotischer Ausgleichung, theils durch Haarröhrchenanziehung ein Saftstrom von der Wurzel nach den Verbrauchsorganen hin gerichtet ist, der mit dem Verbrauch an Lebhaftigkeit zu- oder abnimmt, so fließt außerdem noch in den verholzten Theilen der Wurzel, des Stammes und der Zweige nach den Blättern sich hinbewegend ein Verdunstungsstrom, der bei Sonnenschein, Wärme und Trockenheit der Luft stärker, bei bedecktem Himmel, Kälte, Thau oder Regen schwächer ist. Nach Dietrich verdunsten die Culturgewächse 250- bis 400 mal so viel Wasser, als sie in der gleichen Zeit organische Trockensubstanz produciren.

Das Wasser, welches alle Pflanzengewebe imbibirt und bei Keimpflanzen $^9/_{10}$, als Durchschnitt der erwachsenen Pflanze $^4/_5$ bis $^2/_3$, bei Samen aber $^1/_9$ vom Gesammtgewicht ausmacht, vermittelt den Austausch der Gewebe unter einander, ebenso auch den Uebertritt gasförmiger Stoffe wie der Kohlensäure und des Sauerstoffs, wobei die größere Löslichkeit dieser gegenüber dem für die Culturpflanze direct nicht verwerthbaren atmosphärischen Stickstoff sehr zu statten kommt. Die Gegensätze der alkalischen und sauren Reaction werden, ähnlich wie im menschlichen Körper, hier ebenfalls eine wichtige Rolle spielen.

Auf Versuche der Pflanzenzüchtung in Nährlösungen gestützt, die in unvollkommener Weise bereits im 17. Jahrhundert angestellt wurden, erklärte Liebig 1840, daß der Humus als Kohlensäurequelle für die Pflanze ohne Bedeutung sei, denn hier wurde ja die Kohlensäure[1]) lediglich durch die Luft der Pflanze zugeführt.

Wiegmann und Polsdorff wiesen 1842 experimentell nach, daß für die Bildung organischer Substanz in der Pflanze dieser eine gewisse Menge löslicher Mineralstoffe absolut nöthig seien.

Seit Beginn der sechziger Jahre ist es nun durch sorgfältiges Studium der Züchtung von Pflanzen in Nährlösungen gelungen, vollkommen normale Pflanzen zu erziehen und mancherlei Resultate über die größere oder geringere Wichtigkeit der einzelnen Mineralstoffe für das Pflanzenwachsthum zu gewinnen.

Neben der in der Luft vorhandenen Kohlensäure erwies sich hierbei auch der freie Sauerstoff unbedingt nöthig, von den Mineralstoffen aber außer der Salpetersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure das Kali, der Kalk, Magnesia und Eisenoxyd; erst in zweiter Linie traten daneben die Kieselerde, das Chlor und Natron auf und in selteneren Fällen wird auch Fluor, Thonerde, Mangan und Jod u. s. w. in größeren Mengen aufgenommen[2]).

Als Nährlösung bewährten sich hierbei auf 1000 Thle. Wasser 2 bis 3 Thle. eines Salzgemenges aus 1 Aeq. saurem phosphorsaurem Kali, 1 Aeq. Magnesiumsulfat und 2 Aeq. salpetersaurem Kalk; Knop bevorzugt einen Theil salpetersauren Kalk und je ein Viertheil salpetersaures Kali, saures phosphorsaures Kali und Bittersalz, dazu $^2/_{10}$ Thle. phosphorsaures Eisenoxyd, welches in der $^1/_2$ bis 1 Thl. Salz pro 1000 Thle. Wasser haltenden Lösung aufgeschlemmt wird. Bei heißer Witterung und lebhafter Transpiration sollen die

---

[1]) Schlösing (Compt. rend. 90, 1412) zeigte, daß das Meer einen mächtigen Vorrathsbehälter für Kohlensäure darstellt, denn ein Prisma Meerwasser von einem Meter im Quadrat enthält bei 1000 m Tiefe abgabefähig 49,1 kg Kohlensäure, ein gleiches Prisma Luft nur 4,7 kg derselben. A. Müntz und E. Aubin (Annal. de chim. et phys. VI, 30, 238), die über der nördlichen Hemisphäre 2,82 Vol., über der südlichen aber nur 2,71 Vol. Kohlensäure in 10000 Vol. Luft fanden, erklären jenen höheren Gehalt durch das Herkommen dieser Luft von höher erwärmten Meeren.

[2]) Salm-Horstmar hält das in den Pflanzen mehr gleichmäßig verbreitete Natron für unentbehrlich bei der Fruchtbildung des Weizens und nimmt für diesen auch einen Bedarf an Fluor an; das Jod beträgt im Fucus saccharinus 0,23 Proc. der Trockensubstanz und der Saft von Lycopodium complanatum ist reich an essigsaurer Thonerde. Näheres hierüber siehe in A. Mayer's Lehrbuch der Agriculturchemie, Heidelberg und in Sachs' Lehrbuch der Botanik, Leipzig.

Lösungen schwächer, in kühleren Sommern, sowie auch gegen die Blüthe hin stärker angewendet werden; nach Ablauf letzterer genügt reines Wasser, da es in dieser Epoche mehr nur innere Vorgänge sind, welche das Reifen der Pflanzentheile veranlassen. Nach der Fruchtbildung werden dann auch die Athmungsorgane der Pflanze, die Blätter, überflüssig, sie vergilben und fallen ab, nachdem vorher ihre werthvollen Bestandtheile, Kohlehydrate und Eiweißstoffe durch die Blattstiele hindurch zumeist in die dauernden Theile ausgewandert sind, wobei die Phosphorsäure und der Stickstoff sich mehr den Fruchtorganen, das Kali mehr dem Stengel oder Holz zuwendet.

Wie schon de Saussure beobachtet hatte, daß der Reichthum eines Pflanzentheils an Kali mit der Energie seines Wachsthums gleichen Schritt halte, so fand Nobbe und seine Assistenten Siegrist, Schröder und Erdmann (Ueber die organische Leistung des Kaliums in der Pflanze, Chemnitz 1871; siehe auch Landw. Versuchsstationen 5, 116; 6, 19 und 108; 7, 371; 13, 369 und 398), daß außer der Kohlensäure und dem Sauerstoff vor allem das Kali unbedingt nöthig sei und daß bei seinem Fehlen in der sonst alle Stoffe enthaltenden Nährlösung die Pflanze sich wie in destillirtem Wasser verhielt, also weder Assimilation (Stärkebildung) noch Gewichtszunahme zeigte. (Auch im menschlichen Körper übt ja das Kali gewisse Funktionen für die Ablagerung und den Ansatz von Gewebstoffen aus.) Natron vermochte das Kali nicht zu ersetzen und Lithion wirkte sogar zerstörend auf die Gewebe ein. Für einzelne Pflanzen war die besondere Form als Chlorkalium am geeignetsten, dem noch das salpetersaure Kali am nächsten kam, dagegen verhinderte bei Buchweizenpflanzen das Kaliumsulfat und in geringerem Grade auch das Phosphat die Ueberführung des Stärkemehls nach den wachsenden Organen und es entstand eine krankhafte Anstauung desselben in den es producirenden Chlorophyllzellen.

Wie das Eisen für die Blutkügelchen des menschlichen Körpers nöthig ist, so trat auch in den Pflanzen eine Art Bleichsucht bei seiner Entziehung ein und das Chlorophyll vermochte seine grüne Farbe nicht anzunehmen. Die Magnesia folgt namentlich den Proteïnstoffen und überragt in den Samen und Samenhüllen den Kalk, der sich mehr in den Blattorganen findet und vorzugsweise von Culturpflanzen mit starker Blattentwickelung, wie den Kleearten, Erbsen und Tabak und wiederum in größerer Menge auf kalkreichen als kalkarmen Böden aufgenommen wird. Seiner eigentlichen Function nach dient der Kalk wohl mit als Träger der Schwefelsäure und Phosphorsäure, von denen erstere den Schwefel liefert, der bis zu einem Procent in den Proteïnstoffen enthalten ist und letztere wohl ebenfalls beim Aufbau dieser eine Rolle spielt; der Kalk findet sich dann oft unter Form des Oxalats in den Zellen abgelagert. Auch die Kieselsäure, welche vorzugsweise in den älteren verholzten Zellhäuten, sowie in den die Pflanze nach außen begrenzenden Gewebsarten vorkommt und in den Gräsern 10 Proc., im Mais 20 Proc. und im Stroh der Getreidearten bis zu 50 Proc. der Aschenbestandtheile ausmacht, scheint nicht so unbedingt nöthig zu sein, da es Sachs gelang, vollkommen normale Maispflanzen zu ziehen, die nur 0,7 Proc. Kieselerde in der Asche aufwiesen. Den Stickstoff nimmt die Culturpflanze als Salpetersäure durch die Wurzel auf, in geringem Maße auch durch die ober-

irdischen Theile aus der Luft, hier theilweise als Ammoniak und sogar gasförmig, mehr aber wohl aus dem Thau und Nebel, welche die werthvollen Stoffe in bedeutend concentrirterer Form enthalten und vorzugsweise auf die Pflanze deponiren, weil diese bei dem Verbrauch der Wärme zu ihrem Aufbau kühlere Flächen darbietet, als der Boden, auf dem sie wächst, oder das Thier, welches ja im Gegensatz zur Pflanze Wärme producirt. Wurde der Stickstoff in der Nährlösung als Salmiak geboten, so schied die Wurzel Salzsäure ab, gab man dagegen Salpetersäure an eine Basis gebunden, für welche die Pflanze keine oder ungenügende Verwerthung hat, so wurde der Ueberschuß der Basis als Carbonat wieder abgesondert und wenn man die Lösung dann nicht rechtzeitig durch Phosphorsäure neutralisirte, starben die Wurzeln ab.

Bei der Ernährung der Pflanzen in Lösungen dient die Wurzel zumeist nur als Saugorgan, welches sich auch gegen schwache Lösungen des Chlormagnesiums und Chlorcalciums unempfindlich zeigte; im Boden, wo sie fortwährend auch mit mechanischen Hindernissen zu kämpfen hat, wird ihre Entwickelung eine andere, bei den überdies auch mannigfach abweichenden dort gegebenen Verhältnissen sind daher auch die bei den Wasserculturen gemachten Beobachtungen nur in bedingter Weise auf die im freien Boden wachsende Pflanze übertragbar.

Der Culturboden und die Verdauungsthätigkeit desselben.

Das Erkalten, mehr aber noch die in Berührung mit dem meteorischen Wasser aschenartig feine Zerstäubung der feuerflüssigen Silicathülle der Erde hatte unter dem Einfluß des Wassers, der Kohlensäure und wohl auch Verbindungen der Metalloide zu einer Sonderung der Bestandtheile unter theilweiser Abscheidung und Entziehung einzelner derselben geführt (siehe S. 67 bis 70).

Bei den mannigfach verschiedenen Bedingungen (Druck, Wärme, Dauer der Berührung u. s. w.) war die ursprünglich gleichmäßig zusammengesetzte Silicatschmelze in nähere Verbindungen von sehr variirender Zusammensetzung umgelagert und zerlegt worden. Einzelne dieser hatten hierbei an Kali bedeutend gewonnen, so der weitverbreitete Kalifeldspath (Orthoklas) mit 7 bis 13 Proc. Kali gegen 2 bis 5 Proc. Natron; der Kaliglimmer, der Leucit; bei anderen, wie beim Natronfeldspath (Oligoklas), dem Labrador und zahlreichen Zeolithen, waltet das Natron vor und noch andere, wie die an Thonerde und Kalk reiche Hornblende, oder der vorwaltend ein Kalk-, Magnesia- und Eisensilicat darstellende Augit entbehren Kali und Natron fast gänzlich. Durch ihre Zersetzbarkeit und geringere Härte waren diese Silicate der mechanischen Zertrümmerung und Verwitterung am meisten ausgesetzt, während der härtere Quarz besser widerstand und so vorwiegend zur Bildung abgerundeter Stücke bis zur Größe der Sandkörner herab Veranlassung gab, aus denen Conglomerate und am Rande des Meeres Sandsteine entstanden.

Bei der leichteren Löslichkeit der Kali- und Natronsilicate mußte die fernere Thätigkeit des Wassers und der Kohlensäure vorwiegend zunächst diese erreichen, so daß also eine weitere Tendenz zur Bildung kalireicherer Rückstände vorhanden war, zu deren Erhaltung die mehr und mehr thonartige Degeneration beitrug, welche weiterhin den Eintritt des Wassers erschwerte. Der vom Wasser dem Meere zugeführte Antheil der Silicate mengte sich den dort entstehenden Sedimentärschichten bei und bewirkte so, daß auch diese und ihre Verwitterungsproducte immer noch gewisse Antheile jener Silicate mit sich führen. Nur die durch den Absatz nochmals in Lösung gegangener Kalkschichten resultirenden Tuffkalke mußten relativ arm daran sein, weil hier das Wasser nur den Ueberschuß des Kalkes abgab, welcher meist, an Kohlensäure gebunden, über 99 Proc. ihrer Bestandtheile ausmacht.

Bei diesen Silicaten fand sich nun auch, wenn schon in geringer Proportion, doch in allgemeiner Verbreitung der wesentlich aus Kalkphosphat bestehende Apatit. Unter Beihülfe der Kohlensäure, namentlich wenn auch erhöhter Druck obwaltet, gewinnt derselbe bedeutend an Löslichkeit in Wasser und so wurde er bei der ersten Bildung der Erdrinde öfter als chemischer Absatz in concentrirterer Form abgeschieden, allgemeiner aber diente seine Lösung dazu, die Phosphorsäure dem Pflanzenreiche zuzuführen, aus dem sie als Nahrung in das Thierreich überging. Wo aber Thierreste in größeren Mengen, in den ja öfter vorwiegend aus solchen entstandenen sedimentären Formationen begraben wurden, da konnte sie auch von Neuem als Mineral auftreten und die Industrie bemüht sich, alle derartigen Vorkommen aufzusuchen und den Pflanzen wieder zugänglich zu machen. Durch vorhanden gewesene Thierreste, seltener auch Pflanzenreste, wie beim Raseneisenstein, erklärt sich häufig auch ihr Auftreten in geringerer Proportion und die Gegenwart von Magnesia scheint durch Austausch der Bestandtheile ihr zu größerer Löslichkeit zu verhelfen. So fand Reichardt in dem dolomitischen Gypsmergel bei Jena 3 Proc. Phosphorsäure in den verschiedensten Graden der Löslichkeit und ich fand in einem Gypsstock der gleichen Formation (oberer Buntsandstein) wohlerhaltene Saurierwirbel.

Nach dem Vorhergesagten wird es also für den Werth eines Bodens von hoher Wichtigkeit sein, welche ursprünglichen Silicate und wie viel Phosphate darin vorhanden sind; ferner in welchem Grade der Zerkleinerung sich dieselben befinden und wie weit ihnen durch die Verwitterung und Auslaugung bereits die werthvollen Bestandtheile entzogen sind. Die mächtigen Mergelablagerungen der Triasformation kennzeichnen sich als Trümmergebilde krystallinischer Gesteine, bei Jena enthalten dieselben nach Analysen von W. Schmidt und Popp oft 4 Proc. Kali und 1/2 Proc. Phosphorsäure und die in den dazu gehörigen Kalken fein eingesprengte Grünerde ist noch reicher an Kali; auch in der Kreideformation kommt eine derartige Grünerde vielfach vor und ist häufig auch von Phosphaten (sogen. Coprolithen) in auffälliger Menge begleitet. Die vorgenannten Formationsglieder überdecken mehr oder weniger kenntlich und mannigfach vermischt mit Producten jüngerer Ablagerung einen guten Theil des mittleren Deutschlands.

Um zu einem Culturboden zu werden, der ohne künstliche chemische Ernährung fähig ist, höhere Erträge zu liefern, genügt aber nicht die feine Ver-

theilung eines an Kali und Phosphorsäure reichen Gesteines, sondern es ist auch noch eine innige Durchsetzung mit organischen Theilen (Humus) nöthig, welche dem Boden erst die höhere Wärme, die größere Auffaugungsfähigkeit für Wasser, sowie die so wichtige Auflockerung ertheilt, die dem Anprall des Regens widersteht und der Luft Zutritt gewährt. Unter Humus versteht man hier die Gesammtheit des im Boden enthaltenen todten organischen Stoffes aller Art und in allen Graden der Verwesung begriffen. Der Name ist deshalb sehr wenig am Platze, weil es keine Grenze giebt, wo der organische Stoff anfängt zum Humus zu werden und die besonderen Eigenthümlichkeiten und die Entwickelung der Kohlensäure nicht dem organischen Stoffe, sondern lediglich den bei seiner Zerlegung thätigen Organismen zukommen.

Wie bedeutend schon durch die Ernterückstände das Capital dem Culturboden zur Verwerthung überlassener Nährstoffe ist, geht aus den nachfolgenden, nach den Angaben von Weiske (Versuchsstationen 14, 105) berechneten Zahlen hervor. Für 1 ha Ackerboden betrugen die Ernterückstände

Bei	An Gewicht kg	Sie enthielten an:			
		Stickstoff kg	Kali kg	Phosphorsäure kg	Gesammtasche kg
Roggen	5 917	73,6	35,3	23,6	1852
Gerste	2 238	25,8	10,9	13,5	427
Hafer	4 247	30,1	28,0	33,9	1622
Weizen	3 908	26,5	20,7	13,3	1225
Rothklee	10 027	215,6	91,9	84,2	2157
Luzerne	10 866	153,3	41,3	44,2	1348
Esparsette	6 665	138,7	48,0	33,5	1150
Wundklee	5 625	115,0	29,2	27,2	1095
Serradella [1])	3 518	72,9	9,9	20,7	613
Buchweizen	2 467	53,8	10,3	12,3	523
Erbse	3 622	63,7	12,7	16,8	754
Lupine	3 973	70,0	19,2	15,6	619
Raps	5 011	68,4	58,1	36,0	699

Während die verfütterten Ernteerträge nur etwa mit der Hälfte ihres Werthes als Dünger dem Felde wieder zu Gute kommen, bleibt hier nicht nur die gesammte Menge dem nachfolgenden Pflanzenwuchse erhalten, sondern die bei dem Zerlegungsvorgange thätigen Organismen führen nebenher auch noch eine gewisse Menge Mineralbestandtheile und Stickstoff der Luft in eine der

[1]) Ornithopus sativus L., eine aus Portugal 1818 zuerst nach England eingeführte Leguminose.

Culturpflanze zugängliche Form über. In Deutschland wurde letzteres durch Nägeli verneint, von Berthelot (Compt. rend. **101**, 775) aber durch eingehende Versuche wieder nachgewiesen und auch durch Joulis (Compt. rend. **101**, 1008) bestätigt.

Ich habe meinerseits immer daran festgehalten, auch wiederholt in Frankreich und in Deutschland Fachmänner auf die Wichtigkeit dieses Punktes hingewiesen und die Irrigkeit der Ansicht, den sogenannten Humus des Bodens als analog mit den auf chemischem Wege gewinnbaren Huminsubstanzen zu betrachten, bekämpft. Zu dieser Ueberzeugung war ich beim privaten Studium der damals durch Pasteur in ein neues Licht gebrachten Gährungserscheinungen gelangt, indem ich 1861 bei Pringsheim in Berlin fand, daß die aus Pflanzenextracten sich abscheidenden Huminsubstanzen in dem betreffenden Falle lediglich die jetzt als Micrococcus bezeichnete Milchsäurehefe darstellten und daß die jenen Stoffen zugezählte Ellagsäure (in Schloßberger's organischer Chemie 1861, 222 $C^{28}H^{6}O^{12} + 4HO$) ausschließlich aus Bacterien bestand. Bei der ungemeinen Kleinheit der letzteren rieth mir Pringsheim als Botaniker von der Verfolgung des Gegenstandes ab und so habe ich erst bei Gelegenheit einer anderen Publication (Bernburger Ztg. 1873, Nr. 220 und Magdeb. Ztg. 1881, Beilage zu Nr. 599) die obige Ansicht öffentlich ausgesprochen.

Die Zersetzung der im Boden vorhandenen, abgestorbenen organischen Substanz ist zunächst von außen in das Innere eindringend eine Art Fäulnißvorgang, welcher immer durch Bacterien veranlaßt, namentlich die lockeren und wasserreichen Gewebe ergreift und die Eiweißstoffe des Zellinhaltes in Ammoniak und Kohlensäure überführt. Durch die hierbei stattfindende unendliche Vermehrung der Körperchen der Bacterien tritt eine Auflockerung und ein erstes Zerfallen der Gewebe ein, das beim Pflügen ihre noch bessere Vertheilung im Boden ermöglicht und die Angriffspunkte vervielfältigt. Gleicher Zeit erhält nun aber der Sauerstoff besser Zutritt und seiner Gegenwart verdankt ein zweiter Vorgang die Existenz, durch welchen das entstandene Ammoniak in Salpetersäure übergeführt und Kohlensäure abgegeben wird, beides also wichtige Nährstoffe für die Culturpflanze. Der Uebergang des in den Boden eingebrachten Ammoniaks in Salpetersäure ist auch in Deutschland allgemein anerkannt und W. Knop (Kreislauf des Stoffes I, 126) zeigte wohl zuerst, daß im Culturboden überall die Bedingungen für diese Umsetzung vorhanden sind; den exacten Beweis, daß auch hierbei ein (dem Jugendstadium der Fäulnißbacterien ähnliches, wohl aber diesen entgegengesetztes) Lebewesen thätig sei, brachten erst Th. Schlösing und A. Müntz [Compt. rend. **84**, 31 (1877); **85**, 1018; **86**, 892; **89**, 891 u. 1074]. In neuerer Zeit haben auch in Deutschland Autoritäten diesen Gegenstand erfaßt, bestätigt und erweitert. So zeigte Wollny, daß auch die Oxydation des organischen Kohlenstoffes im Boden ausschließlich auf diesem Wege vor sich geht und in einem bei Gelegenheit der hygienischen Ausstellung in Berlin gehaltenen Vortrage beleuchtete er ausführlich die specifischen Bedingungen und besonderen Umstände, welche hierbei theils begünstigend, theils zurückhaltend auftreten können (siehe im Arch. d. Pharm. **222**, 163, aus der Deutschen Vierteljahrsschr. für öffentl. Gesundheitspflege entlehnt, eine Wiedergabe jenes Inhaltes).

Wie rasch derartige Zersetzungsvorgänge in das Innere von Pflanzentheilen eindringen, dafür mag die vor 1860 im pharmaceutischen Laboratorium zu Jena gemachte Beobachtung dienen, daß frische Löwenzahnwurzel keine Spur Milchsäure enthielt, daß sich aber bereits nach dem Trocknen derselben solche vorfand und ich beobachtete damals anschließend, daß in der Lösung des Extractes dieser Wurzel von einem Tage zum anderen neue Quantitäten Milchsäure entstanden, wobei eben jener Huminstoff ausfiel, auf dessen mit Wasser nicht auswaschbaren, jener Zeit als Ammoniaksalz erklärten Stickstoffgehalt der ausgezeichnete Beobachter H. Ludwig meine Aufmerksamkeit lenkte und so zur ersten Ursache meines vorerwähnten Fundes wurde.

Im Boden fördert der Winter, wo das Erdreich nasser und kühler und der Luftzutritt oft durch Wasser, Schnee oder Eis behindert ist, mehr die Ammoniakgährung, im Sommer herrscht dagegen die Salpeterbildung vor, die bei niederer Temperatur oder in Flüssigkeitsschichten, welche tiefer als 2 mm sind, nur in geringem Maße vor sich geht, auch allmälig erlahmt, wenn die gebildete Salpetersäure sich ansammelt, statt rechtzeitig durch die Culturpflanze weggenommen oder durch wiederholte Bearbeitung des Bodens, Regen u. s. w. besser vertheilt zu werden. Es erklärt sich dies daraus, daß in concentrirtem Zustande die Salpetersäure oder der aus ihr entstandene Salpeter für diese Mikroben ebenso ein Gift ist, wie der Alkohol für die ihn producirenden Hefezellen. Bei 37 Grad, also einer in guten Ackerböden häufigen Temperatur, erreicht die Salpetergährung das Maximum ihrer Intensität. In geringer Proportion tritt bei der Zersetzung des organischen Stoffes im Boden auch die Milchsäuregährung und Alkoholgährung auf, oder wo derselbe an die Oberfläche gelangt, können sich Schimmelbildungen einnisten, die jedoch auch bei verrottendem Dünger zu vermeiden sind, da sie Salpeter als Nahrung verbrauchen und wie dies auch bei den ehemaligen Salpeterplantagen [1]) beobachtet worden war, Verluste daran veranlassen.

In Folge obiger Zersetzungsvorgänge zeigt das Mikroskop die Feinerde immer gemengt mit pflanzlichen Zellresten aller Art, die je nach der stärkeren Verholzung ihrer Wandungen langsamer der Zerstörung unterliegen und so ähnlich wie für die Pflanze selbst auch für den Boden eine Art länger vorhaltender Reservenahrung darstellen. Am längsten widerstehen vom Leibe der Käfer die Chitingewebe und von den Pflanzengeweben die Bastzellen, deren Bündel als Bastfasern auch dem unbewaffneten Auge sichtbar, beim Schlämmen des Bodens, wie es die Bodenanalyse erfordert, oft zu mehreren Zehntelprocenten mit den sandigen Theilen aufgefunden werden und neben diesen von W. Knop (Kreislauf des Stoffes und Bonitirung der Ackererden) als Skelet betrachteten gröberen

---

[1]) In den Salpeterplantagen gleich wie in den Salpeterhöhlen Indiens und bei der früheren Salpetergewinnung nordischer Länder durch Auslaugen der Erde in den Umgebungen der Ställe, ebenso aber auch bei dem wohl einer Anhäufung von Meerpflanzen entstammenden Chilisalpeter, ist es der nämliche Vorgang, welchem die Salpetersäure ihren Ursprung verdankt; nur die der Pflanze durch die Atmosphäre gebotene Salpetersäure ist ein Product elektrischer Entladungen, weshalb ihre Menge bis zu einer gewissen Höhe der Luftschicht zunimmt, während die irdischen Vorgängen entsprungene Kohlensäure in der gleichen Richtung abnimmt.

Theilen des Bodens sicher in hohem Grade zur Auflockerung der Feinerde beitragen.

Da alle jene Lebewesen Mineralstoffe nöthig haben, entnehmen sie diese, soweit sie dieselben nicht bequemer erreichbar vorfinden, der Feinerde des Bodens und dem Gestein und tragen so in beachtenswerther Weise zum Aufschließen der Feinerde bei, während die Winterkälte durch Gefrieren eingedrungenen Wassers besonders das Auflockern und feinere Vertheilen der gröberen Gesteinspartikelchen befördert.

Gegenüber den Wurzeln der Culturpflanze, die dank ihrer sauren Ausscheidungen, soweit eine directe Berührung stattfindet, kohlensauren oder phosphorsauren Kalk ebenfalls zu lösen vermögen, muß die ins Unendliche vermehrte Oberfläche jener gleichfalls mit Auswahlfähigkeit für gewisse Mineralstoffe begabten Wesen die Wirksamkeit bedeutend erhöhen. Im Inneren ihrer Zellen vermögen sie Phosphorsäure und Kali, ähnlich wie dies für die Hefezellen nachgewiesen ist, aus Flüssigkeiten, die höchst geringe Antheile daran enthalten, anzusammeln und können so auch als Vorrathsbehälter für diese Stoffe dienen, welche sie unter der Wirkung der Osmose wohl allmälig, aber erst nach ihrem Absterben in erhöhter Menge abgeben.

Durch die von Darwin entdeckte Eigenschaft der Pflanzenwurzel, Wärmequellen nachzugehen, wird es derselben möglich, die Centra derartiger, immer mit Wärmeentwickelung verbundener Zersetzungsvorgänge aufzufinden und hier sind es vielleicht ihre sauren Abscheidungen, welche jene Organismen tödten, soweit sie in den Bereich derselben gelangen und so ihres Zellinhaltes habhaft werden. Bei der Zahl der Wurzelfasern, die Nobbe für eine Weizenpflanze zu 67 223, mit einer Gesammtlänge von 520 m, anschlägt, wird am Ende einer Wachsthumsperiode der Boden auch an lebenden Mikroben relativ verarmt sein, dagegen wird Wenden und Aussetzen an die Sonne ihre neue Vermehrung begünstigen (Bodengahre) und eine Stalldüngung ihm neue Mengen derselben zuführen.

Mit der Zunahme an in Zersetzung begriffenen organischen Bestandtheilen gewinnt der Boden an Aufsaugungsvermögen für Wasser und nimmt eine dunklere Farbe an, die wiederum die Sonnenwärme besser zu absorbiren vermag[1]). Gleichzeitig entsteht auch jene innere Wärme, welche den Culturboden von einem rohen, wenn auch sonst an Kali und Phosphorsäure reichem Boden unterscheidet.

Findet dagegen in einem Culturboden durch behinderten Abfluß des Wassers eine Anstauung desselben statt, so verliert der Boden hierdurch an Wärme und allmälig tritt auch eine Ansammlung organischen Stoffes ein, weil bei Verhinderung des Luftzutritts nur die erste Hälfte des Zersetzungsvorganges statt zu haben vermag, welche die Pflanzenreste vorzugsweise an Stickstoff und Wasserstoff verarmt und kohlenstoffreichere Producte hinterläßt (Torf- und Braunkohlenbildung).

---

[1]) Schübler fand nach Färbung eines Bodens mit Ruß, daß er bei der Bestrahlung um 7° an Temperatur zunahm, freilich könnte ein Theil dieser Wärme der Zersetzung der im Ruß vorhandenen Nährstoffe zu verdanken gewesen sein.

Die Culturpflanzen gehen in einem derartigen Boden zu Grunde, dagegen stellen sich Sumpfpflanzen, Hartgräser, Schachtelhalme u. s. w. ein, welche bei einem hohen Wasserbedarf (geringem Gehalt an Trockensubstanz) vielleicht Ammoniaksalze als Stickstoffnahrung bevorzugen und möglicher Weise jenem verderblichen Einfluß nicht unterliegen, weil sie durch stärker saure Wurzelausscheidungen [1]) jenen sonst immer alkalische Producte erzeugenden Zersetzungsvorgang modificiren.

Bei Andauer dieses Zustandes tritt dann die Moorbildung ein, bei welcher die nächstfolgende Generation der Pflanzen vorzugsweise auf Kosten der vorhergegangenen lebt und die eigentlichen Humuspflanzen ähnlich wie Schmarotzerpflanzen ihre Nahrung wohl sogar in bereits assimilirter Form aufnehmen. Die künstliche Ansammlung organischen, nach Art eines Schwammes Wasser zurückhaltenden Stoffes, geht meist Hand in Hand mit der Zunahme der sauren Beschaffenheit, welche sehr zur Erschöpfung des Bodens an mineralischen Nährstoffen und zu einem Auftreten löslicher Eisenverbindungen beiträgt. Bei Armuth an ersteren oder mangelhafter Verwitterung des Bodens vermag derselbe bald genügenden Nachschub nicht mehr zu leisten und wenn auch Reste der von dem Moore überwachsenen höheren Pflanzen (Wurzeln u. s. w.) nicht mehr vorhanden sind, wird aus dem sogenannten Grünlands- oder Bruchmoor das Hochmoor, welches bei vorwaltendem Haidekraut eine mehr braune, bei Torfmoos (Sphagnum) eine grauweiße Färbung zeigt. Durch den Abfluß der Hochmoore entstehen meist in deren Umgebung die sogenannten Legdmoore, welche flacher als die oft mehrere Meter tiefen Hochmoore sind.

Wie aus dem früher Gesagten hervorgeht, ist die unerläßlichste Bedingung zur Rückführung eines derartigen Bodens in einen Culturboden die Ableitung des Wassers bis zu einer gewissen Tiefe; gleich wichtig ist dann aber die künstliche Zufuhr der mangelnden Mineralstoffe, wie dies aus der nebenstehenden procentischen Zusammensetzung (trocken gedacht) einiger Moore klar ersichtlich ist.

Diese Analysen wurden einem Hefte von W. Peters (Die moderne Moorcultur, Osnabrück 1874) entnommen und theilweise umgerechnet. Der Vergleich mit dem Stalldünger soll zeigen, welche werthvollen Bestandtheile in der Moorsubstanz angesammelt sind und erklärt die weiterhin angeführten oft großartigen Erfolge, welche namentlich von Seiten einzelner Praktiker bei der rationellen Cultur der Moore erzielt wurden.

Neben jener verdauenden Thätigkeit des Culturbodens besitzt derselbe in seiner Absorptionskraft für gewisse Pflanzennährstoffe wie Ammoniak, Kali und Phosphorsäure eine weitere Eigenschaft von hoher Wichtigkeit. Diese Absorption bedarf einer längeren Zeitdauer, als dies für einen chemischen Vorgang nöthig sein würde und geht zumeist unter Abscheidung anderer Stoffe, wie des Kalkes oder der Magnesia vor sich, die häufig durch Austausch die Säure (Chlor oder Schwefelsäure) des absorbirten Ammoniak- oder Kalisalzes mit sich nehmen; auch für Salpetersäure hat der Boden keine Absorptionsfähigkeit, so daß diese

[1]) Der hier für den Stoffwechsel und vielleicht auch für eine noch directere Verwerthung nöthige Sauerstoff wird von den oberen Organen aus der Wurzel zugeführt.

	Cunrauer Grünlandmoor aus dem Drömling		Kalkrieser Moor aus dem Osnabrückschen	Wallinghauser Moor Ostfriesland	Papenburger Hochmoor		Frischer Stalldünger
					leichtes graues	schweres	
Stickstoff	3,000	2,5	1,400	1,380	0,940	1,430	1,900
Sonstige organische Theile	85,800	70,2	87,160	88,420	97,480	97,550	81,580
Kali	0,313	0,1	0,087	0,081	0,046	0,019	1,989
Phosphorsäure	0,157	0,3	0,059	0,039	0,046	0,055	0,928
Kalk	5,801	4,1	0,201	0,333	0,243	0,112	3,520
Magnesia	0,459	—	0,071	0,414	0,058	0,078	0,457
Schwefelsäure	0,862	—	0,153	—	0,243	0,154	0,245
Eisenoxyd und Thonerde	1,982	—	0,590	—	—	—	0,876
Unlösliche Mineralbestandtheile	1,210	15,5	10,240	8,350	0,920	0,322	5,227 SiO_2
Analysirt durch	G. Kühn.	Versuchsstat. Weende.	H. Fisse.	Versuchsstat. Weende.	Versuchsstation Hildesheim (Alberti).		Völcker.

ebenfalls vom Wasser weggeführt und als ein fast regelmäßiger Bestandtheil der Drainwasser aufgefunden wird.

Die Erklärung für diese an die Feinerde des Bodens gebundene Absorption suchte man theils mehr in einem mechanisch-physikalischen Attractionsvorgange, theils mehr in einer chemischen Anziehung und einem Austausch, bei dem im Boden vorhandene, leicht lösliche Silicate (Zeolithe) Kali und Ammoniak aufnehmen und dann allmälig wieder gegen überwiegenden Kalk oder Magnesia an die Pflanze abgeben sollten.

Für Moor und Torf, welche meist eine sehr hohe Absorptionskraft besitzen, öfters aber von Zeolithen frei sind, mußte man die Huminsäure zu Hülfe nehmen, welche hier mit Ammoniak und Kali Verbindungen eingehen sollte. Wie schon H. Ludwig fand, ist die in Wasser gelöste Kieselerde immer noch von Kali begleitet, auch zeigte Struve (S. 68), daß Gyps aus Silicaten große Mengen von Alkali in Freiheit zu setzen vermöge; ferner liegen mehrfache sorgfältige Arbeiten über die Absorptionskraft des Bodens, namentlich von Heiden, Eichhorn (Landw. Jahrb. 4, 1), Biederman, Peters (Versuchsstationen 2, 113), van Bemmelen (Ber. chem. Ges. 2, 2228) vor, welche zu obiger Ansicht eine scheinbare Bestätigung bringen. Dieselben gingen jedoch nie von dem Gesichtspunkte aus, ob nicht auch lebende Organismen eine Rolle spielen könnten, deren in günstigen Bedingungen ungeheure Vermehrungsfähigkeit hinreichend bekannt ist und doch würde eine große Anzahl, namentlich auf die Anwendung künstlicher Dünger bezüglicher Erscheinungen hierbei eine natürlichere Erklärung finden als dies zur Zeit möglich ist, wie solches weiterhin noch berührt werden soll.

Bei einer sehr dankenswerthen Arbeit (Recherches sur le vol des mat. organiques du sol dans les phenomènes de la nutrition des végétaux, Nancy 1872) fand Grandeau als Erklärung der sehr verschiedenen Fruchtbarkeit mehrerer Bodenarten die höhere Proportion unter ähnlicher Form und Löslichkeit wie im gegohrenen Stalldünger vorhandener Nährstoffe, von denen er das Kali und die Phosphorsäure durch sehr verdünnte Salzsäure erst nach einer vorherigen Behandlung mit Ammonik oder kohlensaurem Ammoniak erschöpfend zu extrahiren vermochte. Nach dieser Behandlung hatte der im übrigen wenig veränderte Boden die Absorptionskraft für Kali total eingebüßt.

Daß beim Durchgähren des Stalldüngers unter beträchtlicher Wärmeentwickelung die Pflanzengewebe mehr und mehr in die Leiber dieser Organismen übergehen, läßt sich durch das Mikroskop leicht nachweisen. In Weingegenden, wo Riesling auf kalisilicatreichem Schieferboden gezogen wird, weiß man, wie wichtig es ist, diese Zersetzung der organischen Substanz zwar möglichst bis zu breiiger Beschaffenheit gedeihen zu lassen, aber dennoch durch häufiges Ueberrieseln mittelst der Jauchepumpe nicht auch die trockene Verrottung mit Salpeterbildung in zu hohem Grade vor sich gehen zu lassen.

Für die Hefepflänzchen ist es auch bekannt, welche Menge Kali und Phosphorsäure sie im Verhältniß zur Trockensubstanz ihrer Zellen anzusammeln vermögen, ebenso aber auch, daß Salze in größeren Mengen und zwar die leichter löslichen Chloride in höherem Grade als die Sulfate und das Chlormagnesium

oder Chlornatrium mehr als das Chlorkalium tödtlich für sie wirken. Das Gleiche ist aber auch bei den hier in Frage kommenden kleineren Mikroben der Fall, weshalb das Stickstoffverlust vermeidende Einstreuen von Kalisalzen in die Ställe nur sehr mäßig vorgenommen werden darf, wenn man nicht die, namentlich für das Streumaterial, nützliche Durchgährung behindern will.

Daß Chlorkalium durch die Feinerde weniger absorbirt wird als Kaliumsulfat, zeigte C. Treutler (Versuchsstationen 12, 184), ebenso ergiebt sich hieraus und aus dem früher Gesagten, warum in schweren Böden mit hoher eigener Verdauungsthätigkeit durch vorübergehende Beeinträchtigung dieser die Kalisalze mit nicht genügender Umsicht angewendet, oft mehr geschadet als genützt haben.

Anwendung der Düngersubstanzen.

Die Beobachtung, daß durch thierischen Dünger (Viehheerden) der Ertrag an Feldfrüchten erhöht werde, ist jedenfalls älter als der Ackerbau selbst; in Verbindung mit der weiteren Thatsache, daß einzelne Böden eine viel höhere Fruchtbarkeit zeigen als andere, wurde sie wohl zur nächsten Veranlassung, die nomadisirenden Bevölkerungen zu der für die Entwickelung der Staaten so wichtigen Stufe des seßhaften Landbebauers überzuleiten. Hier ergab sich nun die weitere Erfahrung, daß für eine regelmäßige Ernteentnahme auch ein Wechsel im Fruchtbau und sogar ein öfteres Ruhen des Ackers (als Weide oder Brache) nöthig sei, was beides auch bei den ihrer Fruchtbarkeit halber berühmten Schwarzböden (Tschernosjom) des südlichen Rußlands als nothwendig erkannt und in Gebrauch ist.

Auch die Anwendung menschlicher Abgänge zur Düngung ist in Arabien und China uralt und die des Guanos hat sich in Peru mit Sicherheit bis in das 12. Jahrhundert zurück verfolgen lassen. Im Beginne der vierziger Jahre lenkte Alexander v. Humboldt die Aufmerksamkeit auf denselben und der Vorschlag Liebig's, Knochen durch Schwefelsäure aufzuschließen, wurde zuerst von Proctor & Ryland in Bristol befolgt; 1842 nahm dann Lawes in England ein Patent auf die Herstellung von Superphosphaten, welche er 1843 schon im Großen betrieb. In Deutschland war die chemische Industrie damals noch sehr zurück, so daß man von 1850 bis 1855 jährlich noch 3,5 bis 5,5 Mill. Kilogramm Knochen und Knochenkohle nach England aus-, dagegen aber bereits jährlich etwa 10 Mill. Kilogramm Guano einführte. Erst von 1869 an gingen, theilweise zur Aufschließung bestimmt, Knochensubstanzen ein, die bis 1872 im Durchschnitt 5,75 Mill. Kilogramm pro Jahr betrugen.

Dank der ernsten Mahnungen Liebig's und der bei dem immer intensiveren Betriebe der Landwirthschaft (siehe S. 450) nöthig gewordenen Zugabe künstlicher Düngestoffe, war die jährliche Guanoeinfuhr über Hamburg seit 1851 bis 1872 allmälig von etwa 7 Mill. Kilogramm ausgehend auf 50 Mill. Kilogramm gestiegen. Der Eingang an Chilisalpeter, der bis 1870 mehr der

Fabrikation des Kalisalpeters diente, betrug in den Jahren von 1866 bis 1869 5,7, 7,3, 7 und 8,3 Mill. Kilogramm.

Durch Steigerung des landwirthschaftlichen Verbrauchs erreichte Hamburgs Import an:

	1870	1871	1872	
Chilisalpeter	10 370	30 275	49 046	Tonnen à 1000 kg
Schwefels. Ammoniak . .	2 276	7 350	5 970	„ „ „ „

Nebenstehende Uebersicht, die ich der Gefälligkeit des Herrn E. Zimmermann in Harburg verdanke und wegen des gleichen Ursprungs der früheren Zahlen den inzwischen auch vom kaiserlich statistischen Bureau für 1880/84 bekannt gegebenen Daten vorziehe, läßt erkennen, daß in Folge von Erschöpfung der Lager die Zufuhren an Guano immer mehr abnahmen und Knochensubstanzen sowie Mineralphosphate als Ersatz eintreten mußten. Vom schwefelsauren Ammoniak dürfte namentlich 1884 ein Theil für Ammoniaksoda verbraucht worden sein. Die Einfuhr von Superphosphat aus England wurde durch die mißliche Lage der Sodafabrikation veranlaßt, welche ihre Schwefelsäure derart besser zu verwerthen suchte. Von den weiter angehangenen Reihen zeigt die erste den Antheil des für die Fabrikation von Kalisalpeter verwandten Chilisalpeters, die drei folgenden geben, der Tabelle S. 97 und den Details S. 103 und 104 entlehnt, den deutschen Consum an Kalisalzen für Düngezwecke an, wobei aber niedergrädige Düngesalze, auch sogenanntes Abfallsalz und der Krugit noch nicht mit eingerechnet sind.

Aus diesen Zahlen geht mit Klarheit hervor, daß der Verbrauch an Stickstoff- und Phosphatdüngern ein beträchtlich höherer ist, als der an Kalisalzen, und dieses Verhältniß tritt in stärkerem Grade hervor, wenn statt der Quanten die entsprechenden Geldwerthe eingesetzt werden. Ueberblickt man dagegen die auf S. 480, nach der Zusammenstellung von Aschenanalysen durch E. Wolff (Berlin 1880) und den Ertragstabellen von O. Rohde in Eldena, wie dieselben im Menzel und v. Lengerke'schen landwirthschaftlichen Kalender Aufnahme gefunden haben, berechnete Tabelle, so zeigt sich, daß im Allgemeinen das von den Pflanzen dem Boden entnommene Kali die Phosphorsäure überwiegt. Nur in den Körnern und Samen überragt letztere das Kali, doch geht diese Sonderung erst mit der Bildung und Reife derselben vor sich, während in den Jugendstadien und bis zur Zeit der Blüthe auch hier fast immer das Kali vorherrscht, welches bei den Halmpflanzen dann vorzugsweise im Stroh sich wieder findet.

In diesem Gegensatze scheint ein schwerer Vorwurf für die deutsche Landwirthschaft zu liegen, der die Kaliquellen ja so nahe sind; jedoch bieten zunächst zahlreiche Mißerfolge bei Anwendung des Kalis, namentlich in schweren Böden, eine Entschuldigung, da dieselben in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre selbst wissenschaftliche Autoritäten gegen die Anwendung der Kalisalze eingenommen hatten. Besonders in der Provinz Sachsen, auf welche bei dem intensivsten Landwirthschaftsbetriebe in meist schweren Böden, circa 1/4 des deutschen Gesammtconsums eingeführter Düngersubstanzen entfällt, war das Kali sehr in Mißcredit gekommen.

Eingang von Dungstoffen in Hamburg und Harburg.

(Die Zahlen vor dem Komma geben Millionen Kilogramm an.)

	1878	1879	1880	1881	1882	1883	1884	Von 1878 bis 1884
Peru-Guano	55,0	25,0	7,5	10,0	10,0	2,4	0,6	110,5
Phosphat-Guano	65,0	89,5	30,0	16,25	36,4	20,1	16,35	255,4
Mineralphosphate	10,6	7,75	4,95	5,4		30,6	32,8	110,3
Knochen, Knochenasche und Kohle	10,95	6,0	9,0	8,75	22,2	20,5	20,3	97,7
Fischguano	2,5	2,5	3,5	3,0	5,1	2,45	2,9	21,95
Fleisch- und Knochenmehl	5,0	3,5	3,75	3,3	5,8	3,1	3,65	28,10
Schwefelsaures Ammoniak	17,5	25,5	22,0	21,5	24,95	20,0	27,95	159,40
Chilisalpeter	66,9	69,25	49,75	93,4	129,375	190,0	221,0	819,675
Summe obiger Producte	233,45	229,0	130,45	161,6	233,825	289,15	325,55	1603,025
Eingang englischen Superphosphats	—	—	—	—	—	10,0	7,5	17,5
Vom Chilisalpeter für Kalisalpeter verbraucht	16,09	9,9	11,0	20,5	24,1	—	—	—
Inlandsconsum für Düngerzwecke: Hochgrädiges Chlorkalium	0,95	1,45	1,65	1,25	1,622	—	—	—
Inlandsconsum für Düngerzwecke: Niedergrädiges „	2,25	1,88	3,09	2,68	3,266	—	—	—
Inlandsconsum für Düngerzwecke: Kainit	—	—	33,99	35,86	49,49	—	—	—

		1000 Thle. Substanz enthalten Thle.:		Die mittlere Ernte eines Hectar Bodens			
				wiegt	enthält Kilogramm		
		Kali	Phosphorsäure	Kilogr.	Kali	Phosphorsäure	Stickstoff
Hackfrüchte u. Futterkräuter	Futterrunkeln	4,8	0,8	44 055	211,4	35,2	79,3
	Zuckerrüben	3,8	0,9	29 370	111,7	26,4	47,0
	Kartoffeln	5,8	1,6	13 706	79,5	21,9	46,6
	Luzerne, Beg. d. Bl.	14,6	5,3	7 832	114,3	41,5	180,1
	Rothklee i. d. Bl.	18,6	5,6	4 895	91,1	27,4	96,5
	Serradella	31,9	9,1	2 741,2	87,4	24,9	59,2
	Esparsette i. d. Bl.	13,0	4,6	3 916	50,9	18,0	86,6
	Wiesenheu	16,0	4,3	3 171	50,7	13,6	49,1
Körner und Samen	Lupinen, gelbe	11,4	14,2	1 390,9	15,8	19,7	78,7
	Erbsen	10,1	8,4	1 550,7	15,6	13,0	55,5
	Winterweizen	5,2	7,9	2 080,7	10,8	16,4	43,3
	Sommerweizen	5,6	9,0	1 682,6	9,4	15,1	34,4
	Hafer	4,8	6,8	1 956,5	9,4	13,3	37,5
	Winterroggen	5,8	8,5	1 565,2	9,1	13,3	27,5
	Sommergerste	4,7	7,8	1 560,9	7,3	12,2	25,0
	Wintergerste	2,8	5,6	2 504,3	7,0	14,0	40,1
	Hirse	3,3	6,5	1 369,5	4,5	8,9	27,8
	Buchweizen	2,7	5,7	1 233,5	3,3	7,0	17,7
	Winterraps	9,6	16,6	1 616,3	15,5	26,8	50,4
	Sommerrübsen	7,7	14,9	646,2	5,0	9,6	23,8
	Mohn	7,0	16,2	1 010,5	7,1	16,3	28,3
	Lein	10,0	13,5	724,8	7,2	9,7	23,7
	Hanf	9,4	16,9	685,4	6,4	11,6	17,8
Sonstige Pflanzentheile	Winterweizenstroh	6,3	2,2	3 916	24,7	8,6	18,8
	Sommerweizenstroh	11,0	2,0	3 132,8	34,5	6,3	17,5
	Winterroggenstroh	8,6	2,5	5 874	50,5	14,7	23,5
	Gerstenstroh	10,7	1,9	2 055,9	22,0	3,9	13,1
	Haferstroh	16,3	2,8	2 937	47,9	8,2	16,4
	Leinstengel	9,7	4,2	3 132,8	30,4	13,1	—
	Hanfstengel	5,5	2,1	4 503,4	24,7	9,5	—
	Hopfenzapfen	23,0	11,1	440,5	10,1	4,9	14,2
	Tabakblätter	40,9	6,6	2 447,5	100,0	16,1	85,1
	Weintrauben	5,0	1,4	8 000,0	40,0	11,2	13,6
	Wein, nach P. Wagner {Gipfel / Rebholz}	20,5	5,2	{1 300 / 2 160}	71,0	18,0	—

Hier waren es dann die zweifellosen Erfolge einzelner tüchtiger Praktiker, so von Rimpau auf Cunrau bei Moorböden, von Schultz-Lupitz bei leichten Böden, sowie die exacten Versuche von P. Wagner (Darmstadt) und die von Fittbogen zu Dahme, welche auch für bessere Böden den Werth der Kalidüngung kennen lehrten. Insgesammt brachten dieselben Märcker zur kritischen Durchsicht der bisherigen Erfahrungen und damit zur Erkenntniß, daß die früheren Mißerfolge zumeist unrechter oder einseitiger Anwendung zur Last zu legen seien. Anderen voran hat derselbe dann durch seine Veröffentlichungen in der Magdeburger Zeitung (siehe besonders Jahrg. 1880, Nr. 431 und 443), sowie durch eine kleine Schrift (Die Kalisalze und ihre Anwendung in der Landwirthschaft, Berlin 1880) zum Bekanntwerden dieser Verhältnisse beigetragen und Rathschläge zur rationellen Anwendung ertheilt (siehe auch J. Kühn, Fühling's landw. Ztg. 1883, Heft 5, 6 u. 7 und Chem. Ztg. 7, 31 u. 45).

Bei der im Vergleich zum Kali im Allgemeinen viel größeren Armuth der Naturböden an Phosphorsäure hatte auch einseitige Anwendung dieser fast immer Mehrerträge nachweisen lassen und ein zugegebener Ueberschuß war weiteren Jahren zu Gute gekommen, hatte aber nur in Ausnahmefällen schädlich gewirkt[1]), weil selbst die aufgeschlossenen Phosphate im Boden immer genügend Basen vorfinden, um wiederum in basischere und weniger lösliche Verbindungen überzugehen, welche eine nachtheilige Einwirkung auf den Pflanzenwuchs und die verdauenden Vorgänge im Boden nicht haben. Ueberschüssig angewandtes Phosphat konnte also meist nur insofern einen Verlust herbeiführen, als es im Boden mit der Zeit immer mehr mit Eisen und Thonerde in Verbindung trat und damit schwieriger löslich wurde. In kalk- und humusarmen Sandböden geht dieser Uebergang um so rascher vor sich, je löslicher das eingebrachte Phosphat ist, deshalb wirkt hier Superphosphat weniger gut, namentlich, wenn nicht gleicher Zeit Kali und je nachdem auch Stickstoff mit zugegeben wird. Für leichte[2]) Böden empfehlen sich daher mehr die nicht aufgeschlossenen Phosphatsubstanzen, wie der in leichter Vertheilung dem Superphosphat am nächsten kommende präcipitirte phosphorsaure Kalk, das für den Boden leicht verdauliche Knochenmehl, die Rohguanos und die feingemahlene Thomasschlacke[3]) (siehe S. 311 und 313), welche bei einem Minimalgehalte von 17 Proc. Phosphorsäure etwa die Hälfte derselben in Ammoniumcitrat löslich enthalten soll. Am schwierigsten löslich sind meist die Mineralphosphate wie das Phosphoritmehl, doch können dieselben durch

[1]) Namentlich in kalkarmen Böden bringt einseitige Superphosphatdüngung in trockener, heißer Witterung leicht eine Frühreife der Halmfrüchte hervor, wobei die Pflanze unter Vergilben der Blätter verkümmert und oft von den Raben abgefressen wird.

[2]) Unter schweren Böden werden hier im Sinne von Knop diejenigen verstanden, welche vorwiegend aus Feinerde (dem Verdauungsorgan), unter leichten Böden solche, welche vorragend aus Gesteinsskelet, bis zur Größe von Sandkörnern herab, bestehen.

[3]) Durch Aufbringen derselben vor dem letzten Schnee habe ich bei Klee und Gerste sehr gute Erfolge erzielt; Schwefelcalcium und Aetzkalk waren hierbei also unschädlich geworden. Dagegen wirkte Mengen mit der für Blumentöpfe bestimmten Erde nachtheilig. S. Chem. Ztg. 10, 83, 103 und 339.

Vergähren mit Jauche unter theilweisem Uebergange ihrer Phosphorsäure in die Substanz jener niederen Organismen den Pflanzen leichter zugänglich gemacht werden.

Noch günstiger situirt ist der Landwirth aber in Bezug auf die Stickstoffdünger, weil ihm hier eine größere Anzahl der Stoffe mit sehr verschiedener Löslichkeit des Stickstoffs zur Auswahl geboten wird. Auch unter diesen empfehlen sich für die leichten Böden und für die Herbstanwendung im Allgemeinen mehr die weniger löslichen oder doch vom Boden absorbirbaren, wie das schwefelsaure Ammoniak, weniger dagegen der Chilisalpeter, für den der Boden keine Zurückhaltungsfähigkeit besitzt, der also namentlich bei undichtem Untergrunde leicht weggewaschen werden könnte. Von den unlöslichen Stickstoffdüngern werden Wollabfälle am leichtesten, Hornmehl langsamer und Lederabfälle am schwierigsten verdaut. Auch hier erleichtert Vergähren mit Jauche die Zersetzung, die aber noch rascher und verlustfreier durch Einteigen mit starker Schwefelsäure vor sich geht. Ende der sechziger Jahre wurde letzteres bei H. & E. Albert zu Amöneburg bei Biebrich vorgenommen und dabei die Hälfte bis $^2/_3$ des vorhandenen Stickstoffs in Ammoniak, der Rest aber in Zwischensubstanzen übergeführt, die etwas weniger löslich waren. Fleischmehl und Blutmehl werden im Boden viel rascher verdaut, bedürfen deshalb nur eines kürzeren Verweilens in demselben, doch muß auch hier, wie bei direct eingegebenen Ammoniaksalzen oder dem Peruguano erst die Umwandlung in Salpeter vor sich gehen, was je nach den Witterungsverhältnissen rascher oder langsamer geschieht und so eine längere Andauer aber auch eine größere Unsicherheit der Wirkung gegenüber dem Chilisalpeter verursacht. Der Bedarf der Culturpflanzen an Salpeter ist während ihrer Frühjahrsentwickelung am stärksten und ein späteres Darreichen übt nicht mehr die gute, zuweilen aber, wie bei Zuckerrüben, sogar eine schädliche Wirkung aus. Dem kommt es zu statten, daß die im Winter vorherrschende Ammoniakgährung im Frühjahr reichliches Material für die Salpetersäuregährung angesammelt hat und daß letztere wiederum desto besser vor sich geht, je prompter der producirte Salpeter durch die Pflanze weggenommen wird. Aus dem gleichen Grunde wirkt aber auch zur Unterstützung der ersten Entwickelung entweder mit der Saat flach eingeeggter, oder als Kopfdünger nach der Bildung des dritten Blattes den jungen Pflanzen gereichter Chilisalpeter meist sehr vortheilhaft. Im Herbst sind größere Dosen Chilisalpeter für Wintersaaten nur bei schweren Böden oder bei solchen mit undurchlässigem Untergrunde angebracht, weil sonst zur Zeit des lebhafteren Verbrauchs der größte Theil vom Wasser weggeführt sein könnte. Für Winterhalmfrüchte ist daher im Allgemeinen schwefelsaures Ammoniak besser am Platze; dagegen soll dieses bei trockener Witterung und besonders wohl in schweren Böden den Keimpflanzen der Zuckerrüben und Kartoffeln leicht schaden, was für den Chilisalpeter nicht zu fürchten ist.

Für die sogenannten Stickstoffsammler (Luzerne, Klee, Wicken, Erbsen, Serradella, Lupinen u. s. w.) rentirt weder Ammoniak noch Chilisalpeter, weil sie, dank ihrer besonderen Wurzeln und der starken Blattentwickelung, selbst für ihren Bedarf an Stickstoff sorgen und durch ihre Rückstände den Boden sogar

an Stickstoff reicher[1]) hinterlassen als Halmpflanzen. Auch zu einer Stalldüngung ist Salpeterzugabe überflüssig, weil diese ja ohnehin vorwiegend Stickstoff bietet und in zu reichlichem Maße angewandt die Pflanzen zum leichteren Befallen durch Pilzkrankheiten (Brand, Ruß) geneigt macht. Besser angebracht würde hier eine corrigirende Zugabe von Phosphat und meist auch Kali sein.

Gegenüber jenem mehr dehnbaren und namentlich für Halmfrüchte und Hackfrüchte auf eine kürzere Epoche zusammengedrängten Bedürfniß nach Stickstoff scheint die Aufnahmefähigkeit für Kali allgemein eine gleichmäßigere, über die gesammte Entwickelungsperiode vertheilte zu sein. Dem entspricht aber das Verhältniß, wie ein guter Culturboden der Pflanze das Kali darbietet, bei welchem ein löslich gefundener Gehalt von 0,1 Proc. desselben bereits als Reichthum an Kali anzusehen ist. Um nun bei der künstlichen Zugabe von Kalisalzen ähnliche Bedingungen herbeizuführen, liegt der wesentlichste zu beachtende Punkt in der genügend frühzeitigen Eingabe derselben. So scheinen namentlich Rüben und Kartoffeln, die ja gerade so hohe Quantitäten Kali aufnehmen, dasselbe in dieser bereits vom Boden verdauten Form zu begehren und es fand sich, daß ohne diese vorgängige Umwandlung gebotenes Chlorkalium zwar einen Mehrertrag erzielen ließ, daß aber die gewonnenen Kartoffeln ärmer an Stärke und die Rüben ärmer an Zucker waren.

Detmer (Jenaische Ztschr. f. Naturw. 1884, 17 und 374) erklärt diese Wirkung durch das Freiwerden von Salzsäure beim Zusammenkommen von Chlorkalium mit organischen Säuren, wie Citronsäure, Weinsäure, Oxalsäure, welche die Kohlehydrate unter Ueberführung in Glycose verflüssigt. In geringem Grade ist diese Wirkung wahrscheinlich für die Wanderung der Kohlehydrate in den Pflanzen unentbehrlich und darum vermochten bei Wasserculturen (siehe S. 467) die Buchweizenpflanzen unter Entziehung des Chlorkaliums ihre normale Entwickelung nicht zu erreichen; im Naturboden dürfte dies jedoch nicht vorkommen, weil hier Chlor als Alkalichlorür nie gänzlich fehlt.

Zur Vermeidung des obigen Uebelstandes hat man für Zuckerrüben und Kartoffeln dem schwefelsauren Kali oder der reinen schwefelsauren Kalimagnesia den Vorzug gegeben, oft sogar eine directe Kalidüngung ganz unterlassen und lieber die Vorfrucht stärker damit versehen. Auch für Tabak wird das schwefelsaure Kali vorgezogen, weil derselbe, auf einem chlorreichen Boden gebaut, schlechter brennt. Schlösing (Compt. rend. **50**, 642) zeigte experimentell, daß der Tabak beim Tränken der Blätter mit Chloriden oder Sulfaten schlechter, mit Potaschelösung dagegen gut verbrannte. Siehe auch Neßler, Der Tabak, 1867, 35.

Im Gegensatz hierzu hat sich für Sommerhalmfrüchte und Futterpflanzen sogar eine Ueberlegenheit des Chlorkaliums bemerkbar gemacht, welches also schon der größeren Billigkeit halber im Allgemeinen den Vorzug verdient.

---

[1]) Nach Lawes und Gilbert (siehe Chem. Ztg. 9, 728) ist der Boden nach einer Ernte von Hülsenpflanzen auch an Salpetersäure reicher als nach einer Ernte von Halmpflanzen; jedenfalls, weil die Wurzeln der Stickstoffsammler die Verbreitung der Salpetersäuregährung im Boden in hohem Grade begünstigen.

Das Fixiren im Boden geht leichter für das schwefelsaure Kali als für das Chlorkalium vor sich, noch schwieriger aber, wenn das Kalisalz, wie in den niedergrädigen Producten, von größeren Mengen Chlornatrium, Magnesiumsulfat oder Chlormagnesium[1]) begleitet ist.

Die frühe schon durch exacte Versuche von A. Frank (Versuchsstationen 8, 45) gemachte Beobachtung, daß diese Nebensalze das Kali in den Untergrund führen, läßt sich am einfachsten so erklären, daß sie in höherem Grade als die Kalisalze selbst, tödtend auf die im Humus thätigen Organismen wirken, welche erst nach hinreichender Verdünnung der Salzlösung wieder in Thätigkeit treten können. Bei leichten Böden wird sich dieser nachtheilige Einfluß viel weniger geltend machen, weil hier jene eigene ernährende Thätigkeit des Bodens eine geringere Rolle spielt und günstigere Bedingungen für eine rasche Vertheilung und Verdünnung der Salzlösung, bis zu einem unschädlichen Grade vorhanden sind.

Es folgt hieraus also, daß namentlich für schwere Böden die Kalisalze hinreichend frühe (als Herbstdüngung) und zwar um so früher anzuwenden sind, je mehr sie Nebensalze enthalten. Für Moorböden, die durch hohe Absorptionskraft mehr den schweren, im übrigen aber mehr den leichten Böden sich anreihen, fand Rimpau, daß bei Kartoffeln der Kainit eine günstige Wirkung erst hervorbrachte, wenn derselbe spätestens Ende November aufgegeben worden war; nur da, wo eine Ueberschwemmung zu fürchten ist, wird die Frühjahrsdüngung dann aber unter Anwendung reinerer Salze richtiger sein. Im Allgemeinen wird man demnach bei schweren Böden die höhergrädigen reineren Salze bevorzugen, während man für die Anwendung bei leichten Böden, Moorböden, Wiesen, mehr den Kostenpunkt entscheiden lassen soll; auf größere Entfernungen hin, namentlich, wenn die höhere Stückgutfracht in Frage kommt, kann es dann häufig auch hier vortheilhafter werden, die reineren, wenn auch theuereren Producte zu beziehen, die in den meisten Fällen günstiger wirken.

Das Aufbringen betreffend, genügt es für die unreinen Kalisalze schon, dieselben breitwürfig nach zwei verschiedenen Richtungen über einander auf den ungepflügten Acker oder auf die rauhe Furche auszustreuen. Je reiner das Kalisalz und je schwerer der Boden ist, desto wichtiger wird es, die gute Vertheilung desselben durch Unterpflügen, Einkrümmern oder mindestens Eineggen zu begünstigen, da tiefes Unterbringen auch die Wurzeln der Halmpflanzen in tiefere Schichten lenkt und sie derart widerstandsfähiger gegen trockene Witterungsperioden macht, namentlich aber auch, weil die Hackfrüchte und Futterpflanzen die Nährstoffe in größerer Tiefe bedürfen. In einzelnen Fällen, wie beim Weinbau und Obstbau, kann auch wohl vorheriges Compostiren des Kainits oder eine Auflösung desselben in Jauche angebracht sein. Kleine Mengen der Salze wer-

[1]) Daß namentlich Chlormagnesium in größeren Mengen dem Pflanzenwuchse nachtheilig ist, dafür liegen in Staßfurt, wo die Abführungscanäle für die Chlormagnesiumlauge oft neben Feldern hinlaufen, zahlreiche Beispiele vor; auch gingen an einem Bahndamme angepflanzte Bäume im Alter von etwa 10 Jahren stets zu Grunde, sobald von den vorüberfahrenden Förderwagen ein größeres Stück Rohcarnallit in ihrer Nähe niederfiel und liegen blieb.

den der besseren Vertheilung halber vorher mit Torfmull, trockener Erde oder einem Phosphatdünger gemengt. Als Kopfdünger sind unreinere Kalisalze nur für Wiesen zu empfehlen, bei besonderer Vorsicht etwa noch für Klee oder Raps, doch müssen dieselben spätestens im zeitigen Frühjahr, am besten noch auf den Schnee oder vor einem Regen aufgebracht werden; Lochdüngung ist für unreine wie reine Kalisalze in gleichem Grade zu verwerfen.

Gleich wichtig wie die Beachtung der vorherigen Punkte beim Ausstreuen ist aber auch die Vermeidung einseitiger Anwendung, weil fast regelmäßig, da wo Kali fehlt, die Phosphorsäure in noch höherem Grade nöthig ist und das Kali meist erst zur Wirkung kommen kann, wenn auch die Phosphorsäure in genügendem Verhältniß der Pflanze zugänglich ist. So wurde in den wahrscheinlich kalireichen Böden Rheinhessens der Kleebau erst möglich, als Superphosphat in Anwendung kam. Aus dem nämlichen Grunde empfiehlt P. Wagner[1]) für Wiesen, bei denen das Herbeilocken süßer Gräser und Kleearten durch eine Kalidüngung ganz auffällig ist, in der ersten Hälfte März pro Hectar 500 kg Kainit und 40 bis 50 kg Phosphorsäure als Superphosphat aufzubringen; auf moosige Wiesen läßt derselbe im December oder spätestens Anfang Januar 500 bis 750 kg Kainit pro Hectar aufgeben, im März das Moos abrechen oder mit der Wiesenegge entfernen und nun obige Dosis Phosphorsäure ausstreuen, wozu bei der hohen verdauenden Thätigkeit des Wiesenbodens auch bereits Thomasschlacke genügen dürfte. Zum Vertreiben des Mooses genügt auch schon das Abfallsalz oder der Kieserit der Salzwerke, doch wird bei zu später Anwendung leicht auch die Grasnarbe angegriffen.

Als Normaldosen giebt Wagner für Halmfrüchte per Hectar Boden an:

	Als geringste,	als mittlere,	als höchste Gabe
Lösliche Phosphorsäure	30 kg	50 kg	80 kg
Löslichen Stickstoff . .	10 „	25 „	40 „
Kali	30 „	50 „	100 „

Feuchter, schwerer, sowie kalk- oder humusreicher Boden läßt die Phosphorsäuredüngung in den Vordergrund treten; je reicher an Humus derselbe aber bereits ist, desto weniger bedarf er der Stickstoffzugabe; auch der humusreiche Moorboden kann längere Jahre hindurch die Stickstoffeinfuhr gänzlich entbehren. Je nach dem eigenen Reichthum des Bodens und je nachdem auf Nachfrüchte (Kartoffeln, Rüben) Rücksicht zu nehmen ist, wird man unter diesen Zahlen auswählen, die auch für andere Feldfrüchte in Anwendung kommen können. In Wirklichkeit wird nur selten das Verhältniß der vorhandenen Nährsubstanzen genau dem Bedürfniß entsprechen. Aufgabe des Landwirthes bleibt es daher, durch längerjährige, aufmerksame Beobachtung und Versuche den besonderen Bedarf seines Bodens unter Berücksichtigung der zu bauenden und vorher gebauten Frucht zu studiren und so immer die für die intensivere Bewirthschaftung nöthigen

[1]) P. Wagner, Einige praktische Düngungsfragen. 2. Aufl. Darmstadt 1884. Diesem Buche, ebenso wie den Veröffentlichungen von Märcker, entstammen viele der hier angeführten Details.

Zusätze künstlicher Dünger herauszufinden. Nicht die chemische Analyse, sondern der Culturversuch vermag hier am besten über den Mangel oder den Nutzen eines Düngestoffes Auskunft zu geben, wobei man auf in gleichen Bedingungen stehenden Streifen oder Parzellen des Bodens den einen oder den anderen in Frage stehenden Düngestoff fehlen läßt. Als Fragepflanzen für die Rentabilität einer Düngung empfiehlt Wagner für Stickstoff ein Halmgewächs, für Kali oder Phosphorsäure eine Hülsenfrucht oder ein Halmgewächs. (Siehe hierzu die exacten Versuche von G. Drechsler, Göttingen, im Journ. für Landw. 1880/1881.)

Die nachfolgenden Zahlen von Wagner lassen für Erbsen und Gerste die vergleichsweisen Erträge unter derartiger Anwendung verschiedener Düngerstoffe überblicken, wobei in allen Fällen pro Hectar 40 kg an Stickstoff, 80 kg an Kali und 100 kg an Phosphorsäure eingebracht und der Ertrag des nämlichen Ackers ohne jede Düngung gleich 100 gesetzt wurde. Man erzielte durch:

	Stickstoff	Kali	Phosphorsäure	Stickstoff und Phosphors.	Stickstoff und Kali	Phosphors. u. Kali	Stickstoff, Kali und Phosphorsäure
Bei Erbsen	104	100	126	132	102	147	151
„ Gerste	113	107	113	146	121	126	181

Die Erbsen als Stickstoffsammler hatten durch Stickstoff einen erheblichen Mehrertrag nicht zu leisten vermocht, dagegen lohnte die Gerste gerade den Stickstoff und die Phosphorsäure; bei beiden Früchten wurde der höchste Ertrag jedoch erst durch gleichzeitige Anwendung des Kalis erreicht, ein Beweis, daß der Boden aus seinem eigenen Vorrath an löslichem Kali jenem stärkeren Bedarf nicht zu genügen vermocht hatte.

Unter Berücksichtigung der oben empfohlenen Vorsichtsmaßregeln werden die Kalisalze, sobald im Boden Mangel daran vorhanden ist, oder intensive Bewirthschaftung demselben größere Mengen entnimmt, sich immer von guter Wirkung erweisen, so namentlich auch für Hopfen, Flachs, Baumwolle, Forstculturen, Gemüsebau, Gurken, Spargel, Erdbeeren u. s. w.

Durch Einstreuen von Kalisalzen in die Ställe wird je nach der Menge (0,1 kg bis 1 kg Kainit pro Tag und pro 1000 kg Lebendgewicht) die weitere Fäulniß des Düngers gemildert oder auch gänzlich gehindert und freies Ammoniak besser fixirt werden, wodurch der nach Reiset, Dietzel und Morgen oft 5 bis 20 Proc. betragende Verlust an Stickstoff beim Faulen des Stalldüngers sich vermeiden läßt.

Bei der Anwendung mit Phosphaten werden die Kalisalze und das dieselben meist begleitende Kochsalz oder die Magnesiasalze die Löslichkeit der ersteren begünstigen und so durch Herbeiführen einer normaleren Ernährung vielleicht auch gewisse Pflanzenkrankheiten vermeiden lassen.

Das Lagern des Getreides, wogegen früher Kali empfohlen wurde, soll in einer Vergeilung der Stengelglieder in Folge zu üppiger, stickstoffreicher Ernährung und zu dichten, die Sonne behindernden Standes beruhen und schon durch Drillcultur zu vermeiden sein. Gegen Kleemüdigkeit wurde Kalisalz vielfach empfohlen; gegen die Rübenmüdigkeit, die Liebscher als von einer Nematode (Heterodera Schachtii) veranlaßt erkannte, erwies sich eine directe Anwendung von Kalisalzen unwirksam, so daß Kühn (Ztschr. d. Ver. f. Rüb.-Zucker-Ind. 34, 138) dagegen Aetzkalk, Ausbrennen des Bodens oder gewisse Fangpflanzen vorschlug. Auf Liebscher's Beobachtung gestützt, wonach rübenmüder Boden beim Extrahiren mit kohlensäurehaltigem Wasser bis zu einer Tiefe von 75 cm einen viel geringeren Kaligehalt an jenes abgab, als ein rübensicherer Boden, nahm Kühn später an, daß nicht in einmaliger, wohl aber in nachhaltiger Kalidüngung ein Heilmittel dagegen zu finden sein werde (Chem. Ztg. 7, 45). Da Nematodenerde in einem gut durchlüfteten Boden von normaler Verdauungsfähigkeit Ansteckung nicht hervorrief, ist es vielleicht ein Herabkommen dieser Thätigkeit, welche die Verbreitung der Nematoden begünstigt.

In Frankreich sprachen die Erfahrungen dafür, daß bei dem damals dort sehr mangelhaften Ersatz durch künstliche Düngung die an der gleichen Stelle gebauten Rüben allmälig immer ärmer an Zucker wurden; auch ließ sich in der Zuckerbildung ungünstigen Jahren eine Abnahme des Gehaltes der aus den Melassen gewonnenen Schlempekohlen an Kali als Kaliumcarbonat nachweisen.

Kleeseide, nicht aber deren Samen, kann durch Ueberstreuen mit ordinärem Kalidünger oder Abfallsalz getödtet werden; wiederholtes Abschneiden der ergriffenen und dieselben umgrenzenden Stöcke dicht über der Erde und sorgfältiges eine weitere Verpflanzung vermeidendes Entfernen und Verbrennen derselben ist dabei von Vortheil.

Von hohem Interesse sind die Erfahrungen von Schultz-Lupitz[1]) über die Anwendung der Kalidünger bei leichtem Sandboden, bei dessen geringer Absorptionskraft die Ernährung der Pflanze sich oft mehr der durch Wasserculturen nähert. Durch reichliches Aufbringen von Mergel hatte derselbe in diesem Boden die Salpetergährung stark begünstigt, durch welche Eigenschaft der Mergel ja in den Ruf eines Düngerfressers gelangt ist. Hierdurch war wohl eine relative Verarmung halb zersetzter, organischer Reste eingetreten, die vorher zum Aufschließen kalihaltiger Bodenbestandtheile mit beigetragen hatten; kurz es trat der Umstand ein, daß der Boden nicht eher wieder Lupinen trug, bis er mit Kainit gedüngt wurde. Durch diesen Zusatz kam aber weiter das vorher fast ohne Erfolg für Halmfrüchte angewandte Superphosphat zur Wirkung und die Lupine wurde zu einer ausgezeichneten Vorfrucht für Roggen und Hafer. Hierauf gestützt hat Schultz dann unter regelmäßigem Wechsel eines Stickstoffsammlers

[1]) Siehe dessen in den Landwirthschaftlichen Jahrbüchern 1882 und 1883 erschienene Aufsätze über: Die Kalidüngung auf leichtem Boden und die Verbilligung der landwirthschaftlichen Production; siehe auch Chem. Ztg. 7, 615.

(Lupine, Wundklee, Serradella) mit einer Halmfrucht, welche pro Hectar mit 600 kg Kainit und 40 kg Phosphorsäure gedüngt wurde, ohne Stickstoffbeigabe sehr rentabele Ernteerträge gewonnen. So wurde es ihm weiter möglich, die kostspielige Production des Stalldüngers zu umgehen und die Viehhaltung auf das Nothwendigste zu beschränken, ohne daß seit mehr als 15 Jahren dieses Betriebes ein Nachlassen in den Erträgen eingetreten wäre.

Von höchster Wichtigkeit sind die Erfolge, welche durch Anwendung von Kali und Phosphorsäure bei der Cultur der Moore[1]) erzielt wurden, da bereits die Moorfläche des nordwestlichen Deutschlands zwischen Elbe und holländischer Grenze auf 120 Quadratmeilen (680 856 Hectar) anzuschlagen sein dürfte. Die früher in Deutschland ausschließlich angewandte Brandcultur bestand darin, die durch Gräben trocken gelegte Moorfläche im Herbst aufzuhacken und nach dem Trockenwerden im Frühjahr zu entzünden. In die noch warme Asche wurde Buchweizen gesäet und dabei drei bis vier Jahre nach einander eine leidliche und noch eben so oft eine mangelhafte Ernte erzielt; worauf der Acker dann einer 20jährigen und nach Wiederholung des Abbrennens einer 30jährigen Brache bedurfte, um wieder eine Grasnarbe zu bilden, schließlich aber nur gänzlich erschöpften dürren Haidesand übrig ließ. Dieses, bis Ende Mai, in ungünstigen Jahren auch bis 20. Juni erlaubte Brennen geschieht noch gegenwärtig vielfach in den Mooren zu Seiten der Ems, Ostfrieslands, Oldenburgs und in geringem Grade auch bei Stade, und da im Frühjahr vorwiegend Luftströmungen aus Nordwesten über Deutschland nach Ungarn hinwehen und meist tausende von Ackern in Brand sind, werden durch den hierbei erzeugten, die Luft verpestenden, oft für die Sonne undurchdringlichen Qualm (Höhenrauch, Haarrauch) häufig weite Länderstrecken auf das Unangenehmste belästigt und geschädigt. Siehe hierzu auch die Abhandlung von A. Frank in Hofmann's Bericht über die Wiener Weltausstellung 1873, S. 388.

In Holland, wo zahlreiche Canäle das Land durchschneiden und mit den großen Städten in Verbindung bringen, hatte man vielfach mit Erfolg die Veencultur in Anwendung gebracht, so bei Groningen bereits seit 200 Jahren. Dabei wurde eine oberste 8 cm starke Schicht des trocken gelegten Moores innig mit Sand durchpflügt und durch Straßenkoth und Stallmist gedüngt, den die Torfkähne als Rückfracht aus den Städten mitbrachten. In diesen Veengebieten lebt eine Bevölkerung von 7000 bis 8000 Menschen pro Quadratmeile (5673,8 Hectar) in blühendem Wohlstande, während die 100 Quadratmeilen umfassenden dortigen deutschen Moorgebiete kaum 1200 Menschen pro Quadratmeile ein kümmerliches Dasein gewähren.

Gewaltiges Aufsehen erregte daher durch ihre Erfolge im Beginne der siebziger Jahre die durch Rimpau auf Cunrau eingeführte Dammcultur der Moore, für deren Verbreitung namentlich auch der verstorbene W. Peters[2])

---

[1]) Vergl. „Die Torfindustrie und die Moorcultur von Dr. E. Birnbaum und Dr. K. Birnbaum". Braunschweig 1880.

[2]) W. Peters gab die in Osnabrück erschienene Zeitschrift für Cultur des Moor- und Haidebodens heraus, von ihm stammt auch: Die Haideflächen Norddeutschlands,

sich große Verdienste erworben hat. Bei der Dammcultur, welche eine Ableitung des Wassers im Sommer bis zu einem Meter, im Winter bis zu 0,7 m Tiefe nöthig macht, wird das Moor durch parallel verlaufende, schräg abgeböschte Abzugsgräben von 4 bis 5 m oberer Breite in eine Anzahl von Beeten (Dämme) eingetheilt, deren Breite je nach der größeren oder geringeren Dichte des Moores 12 bis 25 m betragen darf.

An der tiefsten Stelle der beliebig langen Gräben tritt ein auch für die Anfuhr dienender Damm (das Gewende) quer vor, durch welchen hindurch 15 cm weite Drainröhren das Wasser einem gemeinschaftlichen Vorfluthgraben mit verstellbarem Abfluß zuführen. Das beim Ausheben der Gräben gewonnene Moor konnte zum Planiren und Erhöhen der Dämme benutzt werden und der aus dem Grunde herausgeförderte Sand wurde in 11 cm tiefer Schicht gleichmäßig über die Dämme ausgebreitet, um als eigentliche Ackerkrume zu dienen, welche den Dünger und die Saat erhält und das Moor ebensowohl vor dem Ausfrieren, wie im Sommer vor dem völligen Austrocknen schützen soll. Hierzu muß der Sand möglichst scharfkörnig sein, damit er bei trockener Witterung nicht unter Zusammenbacken Risse bildet oder gar vom Winde weggeführt wird.

Diese Mooräcker erhielten pro Hectar 400 kg Kainit und 60 kg Phosphorsäure als Bakerguanosuperphosphat; doch war auch ein Mehrbetrag dieser Stoffe nicht verloren, da bereits eine sehr dünne Schicht des Moores dieselben fixirte. Stickstoff, eventuell auch Stalldünger, brauchte erst nach einigen Jahren und auch dann in relativ geringen Mengen gegeben zu werden. Hierbei gediehen in Cunrau am Nordrande des etwa 70 km nordwestlich von Staßfurt gelegenen, Drömling genannten Moores Weizen, Chevaliergerste, Klee, Senf, Erbsen, ebenso aber auch tiefer gehende Gewächse, wie Rüben, Winterraps, Möhren, Kümmel, für die allein auch das unter dem Sande befindliche Moor mittelst des Untergrundpfluges vorsichtig gelockert wurde, in einer Weise, wie nur die besten Ackerböden dieselben zu liefern im Stande sind. Freilich gehörten gerade diese Moore (siehe die Analysen S. 475) zu den werthvolleren Grünlandmooren, auch nahm Peters schon damals an, daß die Dammcultur nicht überall und vorzugsweise nur da anzuwenden sei, wo die Tiefe des Moores zwischen 50 cm und $1^1/_2$ m liege. Weitere Erfahrungen haben gelehrt, daß dieselbe sich nur für Niederungsmoore eigene, die im nordwestlichen Deutschland nur vereinzelt vor-

---

Hannover; Zusammenstellung einiger Erfahrungen und Ansichten zur Beseitigung des Höhenrauchs, Osnabrück; Die moderne Moorcultur, Osnabrück 1874. Siehe auch: E. Macard, Ueber Canalisirung der Hochmoore, Osnabrück; J. H. Sterneborg, Mittheilungen über Culturversuche, Lippstadt; Wilh. Wicke, Die Haide, ihre Bewohner und wirthschaftliche Nutzung, Göttingen; Journal für Landwirthschaft, Göttingen; Zeitschrift des landwirthschaftlichen Vereins der Provinz Sachsen; ferner die Publicationen der dänischen Haidegesellschaft (Danske Hedeselskabet) und holländischer Autoritäten, so von G. A. Venema (De hooge Veenen en het Veenenbranden, Harlem) und J. van Bemmelen, Professor in Leyden.

Neuerer Zeit ist namentlich auch die königlich preußische Moor-Versuchsstation zu Bremen, unter Direction von M. Fleischer, zu deren erster Gründung wohl der dortige Verein gegen das Moorbrennen Veranlassung gab, zur Aufklärung über die Verhältnisse des Moores thätig. Siehe Landw. Jahrb. (1886) 15, 47, 117 und 193.

kommen. Nach eingehenden Arbeiten von M. Fleischer, A. König, R. Kißling, C. Brunnemann und F. Seyfert (Landw. Jahrb. 15, 47) giebt namentlich das Vorhandensein von Schwefelkiesen im Moore und im unterliegenden Sande einen schlimmen Feind dieser Culturen ab und durch die Analyse als derartig erkanntes Moor oder Sand darf nicht auf die Dämme aufgebracht werden, weil bei der stets nöthigen Durchlüftung des Moores aus dem Zweifach-Schwefeleisen freie Schwefelsäure und schwefelsaures Eisenoxydul entsteht.

Die oldenburgische Regierung gräbt Moorcanäle mittelst eines sogenannten Torfschiffes, welches in der Breite des Canals das Moor aushebt und im Zustande von Preßkuchen abliefert, derart also der langsam vorrückenden Abtorfung der dortigen Moore immer vorarbeitet.

Die preußische Regierung hat namentlich die Erschließung der ostfriesischen Moore und Emsmoore durch Canäle kräftig in Angriff genommen. Der bedeutendste dieser, der Ems-Jahde-Canal, dessen Ausgangspunkte sich bei Ems und Wilhelmshafen finden, soll im Frühjahr 1886 eröffnet werden; andere derartige, theilweise noch in Ausführung begriffene Canäle sind der der Ems parallel verlaufende Südnord-Canal, der Ems-Vechta-Canal und der Haren-Rütenbroker-Canal, welcher die Ems mit dem niederländischen Stads-Canal (Städte-Canal) verbindet. Da erst durch Schaffung dieser großen Ableitungsadern eine raschere und systematischere Erschließung und Cultur der Moore möglich wird, sind die hierauf verwandten Millionen sicher segensreich angelegt, denn allein in diesen Gegenden vermag der Boden nach seiner Inculturnahme noch 1/2 Million Menschen Nahrung zu gewähren.

Bei allen diesen Moorculturen tritt die Wirkung der Kalisalze in der zweifellosesten Weise hervor, weil hier ein wirklicher Mangel daran vorhanden ist; gleich bemerkenswerth ist es aber auch, daß die aus ehemaligen Moorwiesen entstandenen phosphatreichen Raseneisenerze als Thomasschlacke, bei der immer mehr überhand nehmenden Erschöpfung anderer Phosphatlager, die nachhaltigste Quelle für die hier ebenso nöthige Phosphorsäure in Aussicht stellen.

In landwirthschaftlichen Kreisen ist öfters die Befürchtung laut geworden, daß die Kalisalzlager bald erschöpft sein möchten und die Einstürze im Leopoldshaller Werk (S. 65), sowie der im Januar 1886 in die Abbausohlen des Aschersleben Werkes erfolgte Wassereinbruch zeigen in der That wie rasch größere Gebiete der Ausbeutung verloren gehen können. Bei der nach Kilometern messenden Länge der Abbaustrecken ist es nicht zu verhindern, daß an einzelnen Stellen von oben her Wasser zusickert und dank der hohen Zerfließlichkeit des Carnallits und der Verwitterungsneigung des Kieserits die stehen gebliebenen Pfeiler dem allmäligen Zerfall überliefert. Das sicherste Mittel hiergegen bietet der von der preußischen Bergverwaltung angeordnete vollkommene Abbau der Kalisalze und das Aussetzen der Hohlräume durch Steinsalz aus den tieferen Schichten (S. 82 und 83). Die vermuthliche Ausdehnung der Kalisalzlager (S. 13) läßt erhoffen, daß noch für Jahrtausende genügendes Material im Schooße der Erde geborgen sei, aber auch wünschen, daß es zunächst dort bleibe, um nicht unnöthig durch Concurrenzkampf ein Verschleudern der Producte herbeizuführen und bei der späteren Inangriffnahme gleich besser gegen etwaige

weiter zu machende Erfahrungen gewappnet zu sein. Für die größere Ausdehnung des Lagers in der Umgebung Staßfurts spricht eine neuester Zeit vom preußischen Fiskus bei Unseburg vorgenommene Tiefbohrung, welche dort bei 80 m Tiefe das ältere Steinsalz mit Anhydritschnüren erreichte und dieses erst bei 1250 m Teufe durchbohrte. Hierauf folgte 30 m tief Anhydrit, schwarzer Schiefer und Stinkstein, dann 10 m Steinsalz, worauf die Bohrung bei weiteren 3,4 m in grauem Anhydrit aufgegeben wurde.

Aus der Neigung der Anhydritschnüre von etwa 35 bis 45° schließt Precht (Die Salzindustrie von Staßfurt und Umgegend, Staßfurt 1885) hier auf eine verticale Mächtigkeit des Lagers von 900 m, für deren Bildung er 8000 Jahre in Anschlag bringt. Demnach wäre die Mächtigkeit des Lagers an dieser Stelle viel bedeutender als bei Aschersleben (siehe S. 14) und die Mitte des Lagers würde nicht bei Staßfurt, sondern jenseits des Rogensteinsattels zu suchen sein. In der That haben von dem auf der nordöstlichen Seite jenes Sattels stehenden Schacht Ludwig II. (siehe S. 111) nun auch bei 478 und 591 m nach den Kalisalzen hingetriebene Querschläge diese in bester Weise ausgebildet gefunden; ebenso wurde aber dort ebenfalls die Ausbeutung des überliegenden jüngeren Steinsalzlagers in Angriff genommen. Da die Bahnverbindung fertig ist, könnte dieser Schacht sofort für die dem Ascherslebener Werk auferlegte Unterbrechung in der Förderung eintreten. Letzteres hat zur Sicherung der prompten Abteufung eines neuen Schachtes (800 m nordöstlich vom bisherigen), sowie des späteren Betriebes, eine Wasserhaltungsmaschine von 600 Pferdekräften bestellt und legt einen hinreichend weiten Rohrstrang von 15 km Länge an, der die Salzlaugen nach der Bode abführen soll.

Falls der Kainit, von dem es nicht sicher ist, ob er sich überall wieder finden wird (S. 65, 90 und 91), rascher erschöpft sein sollte, ließe sich als Ersatz aus Carnallit mittelst Kieserit und Gyps Kaliumcalciumsulfat herstellen (S. 364), welches genügend gereinigt durch seine geringere Löslichkeit die bei Anwendung der Kalisalze in schweren Böden aufgetretenen Uebelstände am ehesten zu vermeiden im Stande sein dürfte und aus geringgrädigen Rohsalzen gewonnen werden könnte.

Die wiederum gestiegene Rohsalzförderung betrug für 1885 an Steinsalz 377 491 000 kg, an Kainit 242 973 000 kg, an Kalisalzen im Ganzen 921 665 000 kg und 1886 wurde von April ab die Gewinnung der letzteren nochmals wesentlich erhöht. Von dem direct an die Landwirthschaft abgegebenen Kainit (S. 104) wurden auch 1885 noch fast drei Viertheile durchs Ausland entnommen und von der zumeist aus Kainit hergestellten Kalimagnesia ging ein noch höherer Procentsatz ebendahin. Auch von dem durch das Syndicat verkauften Chlorkalium (siehe die Verbrauchsübersichten S. 103 und 438) kamen durch die Landwirthschaft im Auslande 22,1 Proc., im Inlande nur 1,04 Proc. in Anwendung. Weit überragen dürfte in Deutschland der Verbrauch der billigeren niedergrädigen Producte, die für schwere Böden jedoch kaum zu empfehlen sind und auch in Nordamerika, namentlich im Süden, mehr zu Gunsten der reineren Producte verlassen werden. Von dem Chlorkaliumabsatz des Syndicats gingen 57 Proc. ins Ausland; nach Procenten entfielen hiervon auf: Nordamerika 41,

England 15,3, Schottland 11,6, Frankreich 11,3, Belgien und Holland 8,6, Italien 4,9, Oesterreich, Rußland, die Schweiz u. s. w. 7,3.

Nach den Importlisten führte Nordamerika 1885

	Tons à 1016 kg
Kainit	87 635
Kalimagnesia	7 525
Schwefelsaures Kali	450
Chlorkalium	21 796

von letzterem mehr als ²/₃ für Zwecke der Landwirthschaft, ein.

Alphabetisches Register.

A.

B.

C.

D.

L.

M.

N.

T.

Namenregister.

A.

B.

J (i).

J (j).

K.

L.

M.

N.

Z.

Nachtrag.

Der Seite 5 und 11 erwähnte, zur Ausbeutung des bei Vienenburg erbohrten Kalisalzvorkommens niedergebrachte Schacht hat in der zweiten Hälfte des Jahres 1886 die Kalisalze in ähnlicher Ausbildung wie bei Staßfurt erreicht. Die dortige Gewerkschaft ist in die Convention der bereits bestehenden Kalisalzschächte eingetreten und an der Gesammt-Carnallitförderung bis zum 30. Juni 1887 mit 4 Procent, von da ab bis zum 1. December 1888 mit 4,8 Procent betheiligt worden. Die Errichtung eigener Fabriken zur Verarbeitung der Kalisalze ist in Aussicht genommen.

Die preußische Regierung hat inzwischen auch bei Ossleben die Gegenwart des Salzlagers durch ein Bohrloch constatirt.

Im Ascherslebener Schacht hat die Schicht zugedrungenen Wassers bedeutend an Tiefe zugenommen, nachdem durch den Versuch des Leerpumpens die bereits verschlämmte Zutrittsstelle neu geöffnet und erweitert worden war. In Folge dessen beabsichtigt man den neuen Schacht weiter ab, als er jetzt in Angriff genommen war, in der Richtung nach Güsten hinzulegen.

Berichtigungen.

Seite 33, Zeile 12 v. oben lies Oesten statt v. Osten.

„ 33, „ 6 v. unten macht die dritte Addition (unter „weißem“) 100,100 statt 100,000.

„ 41, „ 16 v. unten lies 38,89 statt 39,89.

„ 48, „ 9 v. oben lies Schätzellit statt Schätzelit.

„ 89, „ 19 v. oben lies 58,5 statt 85,5.

„ 93, „ 2 v. oben lies S. 32 und 461 statt S. 63.

„ 108, „ 21 v. oben lies Andrae & Gr. statt Andrä & Gr.

„ 117, „ 17 v. oben lies decrepitiren statt decrepetiren.

„ 164, „ 8 v. unten lies gehalten ist statt gehalten wird.

„ 170, „ 6 v. unten lies daher immer geräumig statt daher etwas geräumig.

„ 175, „ 13 v. oben lies so wurde sie statt so wurde es.

„ 210, „ 17 v. oben lies 51,50 statt 53,50.

„ 216, „ 12 v. oben lies allmälig statt allmählich.

„ 217, „ 4 v. oben lies „ „ „

„ 249, „ 3 v. oben lies 378 statt 377.

„ 280, „ 6 v. unten lies Calorifère statt Calorifèrn.

„ 284, „ 8 v. oben lies Schwefelsäureanhydrid statt Schwefelsäureanhydrit.

„ 285, „ 20 v. unten lies (1876) 865 statt (187) 6865.

„ 286, „ 5 v. unten lies Althans statt Althaus.

„ 290, „ 4 v. oben lies 375 statt 365.

„ 303, „ 7 v. unten (ohne die Fußn.) lies bringen statt bringt.

„ 304, „ 18 v. unten lies vorhandenen statt vorhandene.

„ 317, „ 7 v. oben (Columne I) der Tabelle, lies 0,89 statt 0,80.

„ 317, „ 1 v. unten („ VI) „ „ „ 68,49 statt 67,99.

„ 317, „ 1 v. unten („ VII) „ „ „ 403,68 statt 403,74.

„ 343, „ 18 v. oben lies Kaliumbisulfat statt Kaliumbisulfat.

„ 377, „ 12 v. oben lies Pommerensdorf statt Pommerensdorff.

„ 415, „ 5 und 13 von oben lies Grousilliers statt Grousiliers.

„ 471, „ 15 v. oben lies $C^{28}H^{6}O^{16} + 4HO$ statt $C^{28}H^{6}O^{12} + 4HO$.

Seite 63 in der Seitenüberschrift lies „Rogensteinsattels“ statt Regensteinsattels.





